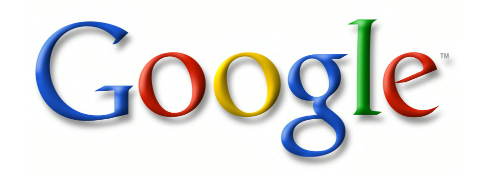
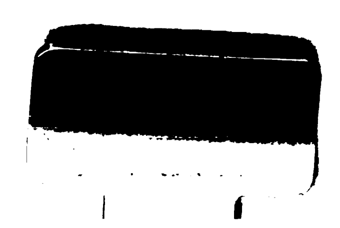




UC-NRLF
$B 32 147





CHarries

DIE SYNTHESE DES KAUTSCHUKS

von

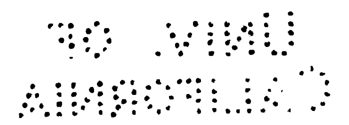
DR. RUDOLF DITMAR
Inhaber des Kautschuk-Laboratoriums und der Kautschuk-Chemieschule in Graz
Beeideter Sachverständiger für das chemisch-technische Fach bei den Grazer Gerichten

Mit einem Porträt von C. Harries



DRESDEN UND LEIPZIG 1912
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF





Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig

Herrn Generaldirektor der Elberfelder Farbenfabriken
Geheimen Regierungsrat

PROF. DR. KARL DUISBERG

und

Herrn Geheimen Regierungsrat

PROF. DR. CARL HARRIES

gewidmet

vom Verfasser.

Vorwort.

Motto: *„Was wollen wir, was will die Welt nun mehr?*
Denn das Geheimnis liegt am Tage."
Faust.

Es ist schwierig und undankbar über ein Gebiet ein Buch zu schreiben, auf welchem noch mit größter Anstrengung ununterbrochen von vielen Chemikern gearbeitet wird. In fieberhafter Aufregung wird jede neue Entdeckung zum Patente angemeldet, der Chemiker hüllt seine Forschungen in tiefstes Geheimnis. Während man das bisher in die Öffentlichkeit Gedrungene in einem Buche zusammenfaßt, ist die Technik wahrscheinlich schon wieder ein großes Stück weiter. Trotzdem habe ich dieses Wagnis unternommen, weil ich es für zweckmäßig hielt mitten im wissenschaftlichen und technischen Kampfe und Getriebe einen Augenblick stille zu halten und zurück zu blicken, wie weit wir eigentlich schon mit der „Synthese des Kautschuks" gekommen sind. Das Buch ist wie jedes Buch eben nicht für die engagierten Forscher selbst auf diesem Gebiete geschrieben, denn diesen ist alles hier Gesagte und noch mehr bekannt; das Buch soll jenen Chemikern Anregung geben, die sich auf anderen Gebieten beschäftigen

und noch nie etwas über Kautschuksynthese gehört haben. Es soll eine kurz zusammenfassende Orientierung über alle jene wichtige Arbeit sein, die bis zum März 1912 geleistet wurde und in die Öffentlichkeit gedrungen ist.

Interessant sind die Ausführungen, welche der Generaldirektor der Elberfelder Farbenfabriken Geheimer Regierungsrat Professor Dr. Karl Duisberg über künstlichen Kautschuk in der Hauptversammlung des deutschen Museums zu München am 5. Oktober 1911 gemacht hat:

„Die chemische Industrie hat sich neuerdings auch auf ein Gebiet gewagt, um das die Chemie noch vor kurzem einen großen Bogen schlug, wo die Herrschaft des Kristalls und der Flüssigkeit aufhört und das zähe und undefinierbare Kolloid dominiert. Nachdem C. Harries seit vielen Jahren das Gebiet des natürlichen Kautschuks bearbeitet und den Boden für die Synthese vorbereitet hatte, ist es im August 1909 Fritz Hofmann im Verein mit C. Coutelle von den Elberfelder Farbenfabriken gelungen, den Kautschuk künstlich darzustellen; ein andres Verfahren für diese Zwecke wurde etwas später von Harries selbständig gefunden. Wir haben noch mehr getan und auch hier die Natur übertrumpft, indem wir neben dem einen Pflanzenkautschuk noch mehrere andre neue Kautschuke darstellten. Bei Lösung dieser Aufgabe handelt es sich besonders um eine kunstgerechte, mit großer Ausdauer viele Jahre lang auf rein wissenschaftlichem Wege und unter Verwendung reinster Materialien durchgeführte Untersuchung. Es mußte eine starke Burg genommen werden; endlich, nach langer Belagerung, ist die Bezwingung gelungen. Noch trotzen einige Außenwerke, noch will es nicht gelingen, im Kunstprodukt die größte Elastizität mit der größten Festigkeit zu ver-

einigen. Aber auch diese Vorwerke sind unterminiert und müssen zur rechten Zeit auffliegen; dessen sind wir sicher.

Um welche gewaltigen Werte es sich hier handelt, geht daraus hervor, daß der jährliche Weltkonsum in Kautschuk, der im letzten Jahre 73000 t groß war, bei dem z. Z. geltenden Marktpreis von Mk. 12 bis 14 per Kilo eine Milliarde Mark beträgt; vor einem Jahre betrug der Kilopreis sogar Mk. 24.—; dabei ist zu bemerken, daß das Produkt einer noch viel größeren Anwendung fähig ist. — Im Vergleich dazu ist der Umsatz der Teerfarben-Industrie Deutschlands mit etwa 500 Millionen Mark klein. In Zahlen ausgedrückt, kennt also die chemische Industrie kein größeres Problem. Aber das Wagnis ist hier außerordentlich groß, soll die Fabrikation in Konkurrenz mit der Natur aufgenommen werden; wissen wir doch, daß der Herstellungspreis des wilden Kautschuks zwar um Mk. 5.— herum, derjenige des Plantagen-Kautschuks aber, wie er in Java, Sumatra und Ceylon gewonnen wird, zwischen Mk. 2.— und 3.— beträgt. Daß die Gummi-Industrie mit dem neuen Material etwas anzufangen vermag, zeigen von der Continental-Caoutchouc- und Guttapercha-Co. zu Hannover hergestellte Gebrauchsgegenstände, Automobil- und Fahrradreifen, sowie Kabel und Schnüre. — Die Frage, bis wann es der Technik gelungen sein wird, den künstlichen Kautschuk so herzustellen, daß er den Kampf mit dem natürlichen aufzunehmen vermag, kann heute noch nicht beantwortet werden; daß es aber gelingen wird, ist zweifellos."

Graz, im März 1912.

Dr. R. Ditmar.

Inhaltsverzeichnis.

I. Der Begriff „Kautschuk“.

Zwischen „Handelskautschuk“ oder „Rohkautschuk“ und „chemisch reinem Kautschuk“ besteht ein wesentlicher Unterschied. Handelskautschuk ist ein Gemisch von chemisch reinem Kautschuk, dem eigentlichen Kautschukkohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, mit den Verunreinigungen aus der Kautschukmilch, aus welcher der Rohkautschuk durch Koaleszenz gewonnen wird. Bei dieser Gewinnungsmethode reißt der sich ausscheidende Kautschuk alle Bestandteile der Milch mit. Deshalb enthält Handelskautschuk außer Reinkautschuk noch Kautschukharz, Pflanzeneiweiß, Zuckerarten, erdige Bestandteile, Farbstoffe, Wasser u. dgl. mehr eingeschlossen[1]). Alle diese Verunreinigungen spielen bei der Fabrikation von Gummiwaren eine große Rolle; Aufgabe der analytischen Chemie ist es, vor der Verarbeitung des Rohkautschuks diese Verunreinigungen zu bestimmen, um ein Bild über den Wert und die Beschaffenheit des

---

[1]) R. Ditmar, Die Analyse des Kautschuks, der Guttapercha, Balata und ihrer Zusätze, (Wien 1910). — R. Ditmar, Der Kautschuk, in: Chemische Technologie der Neuzeit. Herausgeg. von O. Dammer, III (Stuttgart 1911), 630 ff. — F. W. Hinrichsen u. K. Memmler, Der Kautschuk und seine Prüfung. (Leipzig, 1910.)

Rohproduktes zu gewinnen. Die Güte des Handelskautschuks hängt lediglich von der Menge, der chemischen und physikalischen Beschaffenheit des im Rohkautschuk enthaltenen „Reinkautschuks“ ab. Die für die Fabrikation wertvollen Eigenschaften des Rohkautschuks, wie Elastizität, Wasserunlöslichkeit, Vulkanisationsfähigkeit usw., haben ihren Träger lediglich im „Reinkautschuk“, also im sogenannten „Kautschukgrundkohlenwasserstoff.“ Auf diesen allein kommt es an. Die synthetische Chemie hat sich also allein mit der Frage zu beschäftigen: „Wie läßt sich der Kautschukkohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ aus einem anderen billig herzustellenden chemischen Kunstprodukt mit Umgehung der Kautschukpflanzen gewinnen?“ Die „Kautschuksynthese“ bedeutet also, genau wie die Indigo- und Kampfersynthese, eine Befreiung der Industrie von der Pflanzenwelt, von den wildwachsenden Gummipflanzen, von den in den Plantagen gezogenen Gummibäumen und damit einen Kampf mit allen jenen Faktoren, welche bei der Rohkautschukgewinnung aus den Pflanzen beteiligt sind. Die „Kautschuksynthese“ stellt also einen sozialen Kampf vor, einen Kampf des Industriekapitals mit dem Pflanzerkapital; hier Fabrik — hier Plantage. Der endliche Sieg des synthetischen Kautschuks über den Naturkautschuk ist gleichbedeutend mit der Vernichtung des Plantagenbauers, ein Triumph wissenschaftlicher Arbeit über die Natur; tausende in der freien Natur lebende Menschen

sollen finanziell ruiniert werden zugunsten von in Fabriken eingekerkerten Arbeitern. Wie weit dies der gesamten Menschheit zugute kommt, das will ich nicht weiter analysieren. Und doch braucht sich der Chemiker kein allzu großes Gewissen darüber machen; in der gewissenlosesten Art wurde der Preis des Rohkautschuks in den letzten Jahren hinaufgeschraubt (Parakautschuk stieg seit 1902 auf das dreifache), die Gummifabriken leiden schwer unter diesen fortwährenden Preissteigerungen des Rohmaterials, die billige Kautschuksynthese bedeutet die Befreiung der Gummiindustrie von einem Alp. Zieht man noch die zahlreichen Erkrankungen in Betracht, denen die Kautschuksammler in den Tropen ausgesetzt sind, so wird man finden, daß es diesen Leuten nicht viel besser geht als den Fabrikarbeitern. Mithin überwiegen die Vorteile der fabrikmäßigen Herstellung von Reinkautschuk die Nachteile ganz entschieden und wir müssen die Bestrebungen auf das wärmste begrüßen, die sich mit der Kautschuksynthese befassen.

Die Kautschuksynthese wurde nur möglich durch die konstitutionsaufklärenden Arbeiten von Professor C. Harries[1]). Wenn jemand behauptet, die Synthese des Kautschuks aus Isopren sei weit vor den Konstitutionsaufklärungen von Harries gelegen, so hat er recht. Allein wie traurig stand es um diese Bouchardat'sche Synthese ohne wissenschaftlichen

[1]) Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 37, 2708 (1904) u. 38, 1195 (1905).

Hintergrund. Durch C. Harries allein können wir sagen „Kautschuk muß aus Isopren herzustellen sein“. Erst seit C. Harries ging man diese Synthese mit voller Gewißheit an, und heute ist die Richtigkeit derselben ein überwundener Standpunkt.

C. Harries lehrte uns, was Reinkautschuk ist. Er baute mit seinen Schülern den Kautschuk über das Ozonid zu Lävulinsäure ab:

```
CH3—C——CH2—CH2—CH
    ‖           ‖
    CH—CH2—CH2—C—CH3
        Kautschuk

CH3—C——CH2—CH2—CH
   ⁄            ⁄
  O              O
 ⁄                ⁄
O ···············  O
 ⁄ :            : ⁄
···O              O···
   ⁄            ⁄
    CH—CH2—CH2—C—CH3
      Kautschukozonid
              |
   ┌──────────┴──────────┐
   ↓                     ↓
O=C(CH3)—CH2—CH2—CH—O     CH3—CO—CH2—CH2—CHO
|                   ‖           Lävulinaldehyd
O===================O          ↓   + H2O
Lävulinaldehydperoxyd     CH3—CO—CH2—CH2—COOH
                                Lävulinsäure
```

Nach diesem Abbau hält Harries den Kautschuk für ein 1,5-Dimethylzyklooktadien und nimmt an, daß durch Polymerisation dieser Verbindung unter gegenseitiger Absättigung der Partialvalenzen nach J. Thiele der Kautschuk zustande kommt:

$$
\left[
\begin{array}{ccc}
 & CH_3 & \\
 & | & \\
 & C & \\
 /\!\!/ & & \backslash \\
HC & & CH_2 \\
| & & | \\
H_2C & & CH_2 \\
| & & | \\
H_2C & & CH \\
\backslash & & /\!\!/ \\
 & C & \\
 & | & \\
 & CH_3 &
\end{array}
\right]_x =
$$

$$
\begin{array}{llllllll}
 & CH_3 & & CH_3 & & & & \\
 & | & & | & & & & \\
\cdots CH_2- & C & \cdots\cdots & C-CH_2-CH_2- & CH & \cdots\cdots & HC- & CH_2\cdots \\
 & \| & & \| & \| & & \| & \\
CH_2- & CH & \cdots\cdots & HC-CH_2-CH_2- & C & \cdots\cdots & C- & CH_2\cdots \\
 & & & & | & & | & \\
 & & & & CH_3 & & CH_3 &
\end{array}
$$

oder

$$
\begin{array}{llllllll}
 & & & CH_3 & & & CH_3 & \\
 & & & | & & & | & \\
CH_2- & CH & \cdots\cdots & C-CH_2-CH_2- & CH & \cdots\cdots & C- & CH_2\cdots \\
 & \| & & \| & \| & & \| & \\
CH_2- & C & \cdots\cdots & HC-CH_2-CH_2- & C & \cdots\cdots & HC- & CH_2\cdots \\
 & | & & & | & & & \\
 & CH_3 & & & CH_3 & & &
\end{array}
$$

Durch diese Konfiguration waren die zahlreichen Isomerien und Verschiedenheiten der Kautschukarten auf stereochemischem Wege erklärbar, indem man z. B. eine verschiedene Lagerung der Methyle beim Zusammentritt der Zyklooktadienmoleküle eintreten läßt. R. Willstätter[1]) erhielt aus dem Pseudopelletierin Zyklooktadien, welches bei der Ozonisierung ein Diozonid liefert, welches bei der Spaltung in Succindialdehyd bzw. Bernsteinsäure zerfällt. Hierin erblickte Harries eine weitere Stütze für seine Strukturformel. In allerjüngster Zeit scheint Harries nicht mehr die Acht-Ringformel allein für

[1]) Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellschaft 38, 1975 (1905); 40, 957 (1907).

den Kautschuk als gültig anzunehmen[1]). Sollte die Ringzahl noch nicht richtig bekannt sein, dann könnte man nach Harries folgende Formeln anwenden, die ausdrücken sollen, daß im Kautschukmolekül ein Kohlenstoffring enthalten ist:

$$\begin{array}{l} CH-CH_2-CH_2-C(CH_3) \\ \| \qquad\qquad\qquad\qquad \| \\ \vdots \qquad\qquad\qquad\qquad \vdots \\ \| \qquad\qquad\qquad\qquad \| \\ (CH_3)C-CH_2-CH_2-CH \end{array}$$

In diesen bedeuten die punktierten Linien eine Anzahl dazwischengeschobener Gruppen:

$$CH_2-\underset{\|}{C}-CH_2-CH_2-CH=$$

Ob außerdem noch eine Polymerisation dieser Ringe stattfindet oder nicht, das kann dahingestellt bleiben.

Pickles[2]) erkennt den Harriesschen Anbau an, gibt aber dem Kautschuk keine Ringformel, sondern eine Kettenformel $[=C(CH_3)-CH_2-CH_2-CH=]x$; seine Anschauung gründet er auf folgende Erwägungen:

1. Der Kautschukkohlenwasserstoff steht in engen Beziehungen zu den Terpenen, und jede seine Konstitution ausdrückende Formel muß auch den leichten Übergang dieses Kohlenwasserstoffes in Isopren und Dipenten erklären.

[1]) „Über Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe und über einige aus ihnen darstellbare künstliche Kautschukarten.“ Annalen d. Chemie 383, 157—228 (1911).

[2]) India Rubber Journal 1910, 374—375.

2. Die Existenz des Komplexes:

$$\begin{array}{c} C{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}C{=}C \end{array}$$

muß im Kautschukmolekül angenommen werden, da dieses in allen untersuchten Zersetzungsprodukten des Kautschuks vorkommt.

3. Isopren und Dipenten kommen im Kautschukmolekül nicht als solche vor, treten aber bei der Zerreißung eines größeren Moleküls bei höherer Temperatur auf, wogegen, wie Fischer und Harries gezeigt haben, die bei niederer Temperatur erhaltenen Destillationsprodukte kein Isopren und Dipenten in nennenswerter Menge enthalten.

4. Harries hat gezeigt, daß Lävulinaldehyd, Lävulinaldehydperoxyd und Lävulinsäure die einzigen Oxydationsprodukte des Kautschuks sind. Infolgedessen muß mit der Polymerisation des Isoprens ein Wiedereintreten der doppelten Bindung verbunden sein,

$$CH_2{=}CMe{-}CH{=}CH_2 \rightarrow {-}CH_2{-}CMe{=}CH{-}CH_2{-}$$

da sonst keinesfalls die Bildung von Lävulinaldehyd möglich wäre. Wenn Substanzen, welche Äthylen-Bindungen enthalten, chemische Verbindungen eingehen, so tritt, wie sehr wohl bekannt ist, in vielen Fällen doppelte Bindung auf. Man nimmt an, daß diese ungesättigten C_5H_8-Kerne sich zu langen Ketten, welche folgende Struktur haben, vereinigen:

$$CH_2{-}CMe{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CMe{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CMe{=}CH{-}CH_2\,.$$

Die Anzahl der C_5H_8-Komplexe kann in den verschiedenen Arten von Kautschuk verschieden sein, und die Unterschiede in den Eigenschaften der verschiedenen Kautschuke sind von der größeren oder geringeren Anzahl der in ihnen enthaltenen Komplexe abhängig. Die Resultate der Oxydation erfordern, daß die beiden Enden der Kette vereinigt werden, was natürlich zur Bildung eines Ringes führt. Es wird jedoch angenommen, daß in jedem Kautschukmolekül nur ein solcher Ring vorkommt. Kautschuk enthält jedoch mindestens 8 solcher C_5H_8-Komplexe.

Nach Pickles ist die Harriessche Zyklooktadien-Formel nicht zufriedenstellend, da sie die Annahme von Thieleschen Partialvalenzen nötig macht. Bei dieser Ansicht über die Konstitution des Kautschuks ist die Voraussetzung notwendig, daß die Verbindung zwischen den einzelnen Molekülen von so loser Natur ist, daß das Ozon zuerst depolymerisierend einwirkt, bevor es sich mit dem einzelnen Molekül verknüpft. Die Notwendigkeit dieser unbefriedigenden Vorstellung resultiert aus der Annahme der Dimethylzyklooktadien-Formel. Falls nämlich nach Pickles die Polymerisation chemischen Charakter hätte, dann wäre das Polymerisationsprodukt relativ weniger gesättigt als der $C_{10}H_{16}$-Kern. Dies ist jedoch in Wirklichkeit nicht der Fall, da Kautschuk für jeden C_5H_8-Komplex eine Äthylenbindung besitzt. Harries hält derartige Überlegungen, wie sie Pickles anstellt, für durchaus berechtigt, kann aber die Gründe, welche ihn bewegen, der größeren Kohlenstoffring-

formel den Vorzug zu geben, nicht als zutreffend anerkennen.

Zu ähnlichen Schlüssen wie C. Harries kam C. B. Lebedew[1]; er behandelt die Polymerisation der ganzen Gruppe von Kohlenwasserstoffen mit zweifacher Äthylenbindung (C : C · C : C). Die Polymerisationsprodukte, welche Dimere und Polymere des Diäthylenkohlenwasserstoffes sind, lassen sich durch zwei parallele Vorgänge erklären:

```
                 I
      C                C
    //  \            /  \\
   C     C          C     C
   :     ||         |     |
   C     C          C     C
    \   :    →       \   /
      C                C
      |                |
      C                C
      ||               ||
      C                C
               Dimer

                 II
C=C—C=C               C—C=C—C
:     :       →       |     |
C=C—C=C               C—C=C—C
              Polymer
```

Der erste Vorgang führt zur Bildung eines Sechsringes mit zwei doppelten Bindungen, von denen die eine im Ring, die andere in der Seitenkette eintritt. Der zweite Vorgang führt zu einem Achtring mit zwei doppelten Bindungen, eng verwandt mit

```
[ C—C=C—C ]
[ |     | ]
[ C—C=C—C ]x
```

Betrachten wir das obige System, so sehen wir, daß ein symmetrisch gebautes Molekül nur ein Dimeres

[1] India Rubber Journal, 16. Mai 1911 und Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42, 999 (1910).

mit einem Sechsring entstehen lassen kann. Ein solches ist das Divinyl

$$CH_2=CH-CH=CH_2$$

und auch das Diisopropenyl

$$\begin{array}{c} CH_2=\underset{\textstyle CH_3}{\underset{|}{C}}-\underset{\textstyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2 \end{array}$$

Tatsächlich bestehen die Dimere des Divinyls und Diisopropenyls nur aus einem einzigen Isomeren:

$$\begin{array}{l} HC{\diagup\!\!\diagup}CH_2 \quad CH_2 \searrow \\ \ | \qquad\qquad\qquad CH-CH=CH_2 \\ HC \\ \quad \searrow\!\!\searrow CH_2 \end{array} \rightarrow HC \begin{array}{l} {\diagup\!\!\diagup} CH-CH_2 \searrow \\ \\ \searrow CH_2-CH_2 \nearrow \end{array} CH-CH=CH_2$$

Aus einem unsymmetrisch gebauten Molekül können 4 solcher Isomere entstehen. Beim Isopren konnte man bis jetzt 2 Dimere feststellen, die anderen wurden noch nicht identifiziert. Die Festgestellten sind das Dipenten und ein Kohlenwasserstoff vom Siedepunkte 160—161° bei 760 mm Druck:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH-C \\ {\diagup\!\!\diagup} \qquad \searrow\!\!\searrow \\ CH_2 \qquad CH_2 \\ + \\ CH=CH_2 \\ | \\ C \\ {\diagup\!\!\diagup}\ \searrow \\ CH_2\ CH_3 \end{array} = \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH=C \\ \diagup \qquad \searrow \\ CH_2 \qquad CH_2 \\ \searrow \qquad \diagup \\ CH-CH_2 \\ | \\ C \\ {\diagup\!\!\diagup}\ \searrow \\ CH_2\ CH_3 \end{array}$$

Dipenten

Lebedew meint, daß die unsymmetrische Stellung der Methylgruppe im Isoprenmolekül einen bestimmten Einfluß auf dessen Polymerisation ausübt.

Die Polymerisation des Isoprens findet im Lichte viel langsamer statt als beim Diisopropenyl. Auch Divinyl polymerisiert viel bereitwilliger als Isopren.

Die von Pickles stammende Theorie befriedigt aus mehreren Gründen nicht. Es ist schwer, sich ein Molekül mit einem einzigen Ring von 40 Kohlenstoffen vorzustellen. Ebenso schwierig kann man sich daraus Polymerisation und Depolymerisation erklären. Warum sollen bei der Vulkanisation[1]) einzelne Bindungen und Glieder leichter Schwefelreaktion eingehen als die anderen? C.O.Weber zeigte nämlich, daß schon 2—2,5% Schwefel zur vollständigen Vulkanisation genügen. Kautschuk, der einen höheren Vulkanisationskoeffizienten besitzt, zeigt zuweilen eine höhere Spannkraft auf Kosten der anderen physikalischen Konstanten.

F.E.Barrow[2]) ist der Anschauung, daß eine Theorie über die Konstitution des Kautschuks nur dann akzeptabel sei, wenn sie mit nachfolgenden Tatsachen vereinbar ist: Kautschuk gibt bei der Ozonisation ein Depolymerisations- und Additionsprodukt, das Kautschukozonid, bei der Behandlung mit Brom ein Additionsprodukt von unvollständiger Depolimerisation, das Kautschuk-Tetrabromid. Erhitzt man Kautschuk in einem Lösungsmittel von höherem

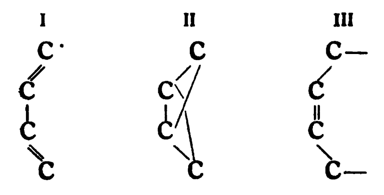
---

[1]) C. O. Weber, The Chemistry of India Rubber (London 1902).

[2]) F. E. Barrow, Synthetischer Kautschuk. The Armour Engineer, May 1911 und Gummiztg. **25**, 1643—1646 und 1688 bis 1690 (1911).

Siedepunkt, dann tritt Depolymerisation ein, wobei nicht Zyklooctadien, sondern Dipenten entsteht, also ein beständiger Sechsring. Bei der trockenen Destillation gibt Kautschuk eine Reihe von Produkten, welche man besonders durch die Vakuumdestillation erhält. Bei der Reduktion mit Wasserstoff geht Kautschuk in Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe über. Kautschuk entsteht durch Polymerisation von Isopren und ähnlichen Kohlenwasserstoffen mit konjungierter Doppelbindung, niemals aber aus Dipenten. Er geht selbst z. B. beim Lagern aus einem niederen in einen höheren Grad der Polymerisation über, der Prozeß ist auch reversibel. Eine geringe Menge Schwefel reicht zur vollständigen Vulkanisation aus.

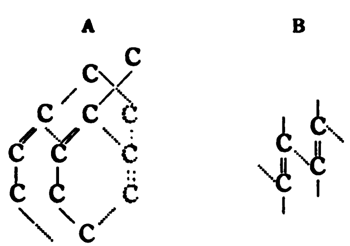
Wechsler[1]) bespricht die Reaktionen von Körpern, welche in ihrem Molekül die Gruppe — C = C — C = C — enthalten. Wechsler schlägt vor, man möge die Kohlenstoffatome bezüglich ihrer gegenseitigen Stellung im Raume näher bezeichnen, so wie I zeigt; falls sich die doppelten Bindungen gegenseitig anziehen, kommen wir zu II; bei dieser Auffassung sind die endstehenden Atome mehr angreifbar wie die mittelstehenden.



[1]) Chem. News, **100**, 379 (1910).

Von der von Wechsler vorgeschlagenen Formel II ist nur ein kleiner Schritt zu III.

Wenn man obigen Vorschlag für die von Pickles vorgeschlagene lange Kette anwendet und die Kohlenstoffatome mehr nach ihrer relativen Stellung im Raume schreiben wollte, dann könnte man nicht mehr einen einzigen Ring von mindestens 40 Kohlenstoffatomen erwarten; man würde dann auf einen Ring schließen, bei dem sich ungefähr jedes sechste Kohlenstoffatom selbst zurückhalten würde. Denn falls sich die doppelten Bindungen, welche regelmäßig beim vierten und achten Kohlenstoffatom wiederkehren, gegenseitig anziehen und fähig sind, sich gegenseitig zu sättigen, so darf man erwarten, daß sich dieselben zu einem Molekül vereinigen, welches eine einer Schnecke oder Spiralfeder ähnliche Gestalt hat; die anstoßenden doppelten Bindungen sind so vereinigt und gegenseitig gesättigt. Nachfolgendes Schema gibt ein solches Molekül in A und zwei solche vereinigte doppelte Bindungen in B:



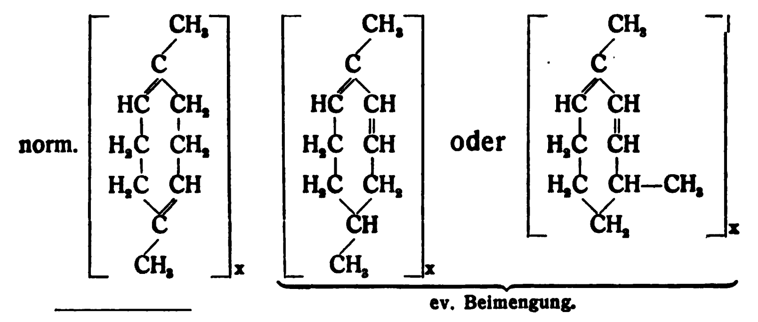
Ein solches spiral- oder schneckenförmiges Molekül würde in engen Beziehungen zum Zyklooktadienring

stehen. Die abwechselnden doppelten Bindungen befinden sich praktisch in denselben Stellungen, gleichgültig, ob man eine Spirale A oder eine Reihe von Zyklooktadienringen B annimmt.

Ein solches Spiralmolekül kann das Kautschukbromid durch Addition von Brom bei jeder doppelten Bindung ohne Depolymerisation bilden, es kann vollständig an jeder abwechselnden doppelten Bindung auseinanderreißen und so den Ring wieder herstellen, um den beständigen, aus 6 Kohlenstoffatomen bestehenden Terpenring zu bilden. Es kann an jeder abwechselnden doppelten Bindung geöffnet werden, um das Ozonid zu bilden. Bei Zerstörung durch Hitze kann dieses Molekül an sämtlichen doppelten Bindungen geöffnet werden, um Produkte von den verschiedensten Komplexen, jedoch immer von der empirischen Formel $(C_5H_8)_x$ zu bilden. Durch Einwirkung von Wasserstoff kann ein derartig beschaffenes Molekül einen gesättigten Kohlenwasserstoff der Paraffinreihe erzeugen. Die Bindungen müssen am Ende einer solchen Spirale frei oder relativ frei sein, so daß das Molekül weiterhin einwirken kann, um ein noch höher polymerisiertes Produkt entstehen lassen zu können. Schließlich kann man noch annehmen, daß die Vulkanisation durch Sättigung dieser Bindungen mit Schwefel erfolgt.

Alles bisher Gesagte bezieht sich auf die Konstitution des natürlichen Kautschuks und zwar hauptsächlich auf den Parakautschuk. Die neueren

Arbeiten von Harries[1]) hingegen führten zu Ergebnissen, die darauf hindeuten, daß neben dem Naturkautschuk auch noch andere Kautschuke existieren, denen eine andere Konstitutionsformel zukommt. Diese Entdeckung hat viel Ähnlichkeit mit den synthetischen Zuckern von Emil Fischer. Nachdem Fischer die Konstitution der in der Natur vorkommenden Zucker aufgeklärt hatte, konnte er eine Reihe von Zuckern synthetisieren, welche in der Natur nicht vorkommen. Ähnlich verhält es sich bei den Harriesschen Kautschuken. Als Harries versuchte, den Naturkautschuk durch Autopolymerisationsverfahren zu synthetisieren, erhielt er neben dem Naturprodukt noch kleine Mengen eines anderen Kautschuks, welcher andere Zerlegungsprodukte des Ozonides ergab. Daraus schloß Harries auf das Vorhandensein eines isomeren Kautschuks, welcher die Doppelbindungen in einer anderen Stellung als der normalen besitzt.



[1]) Über Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe und über einige aus ihnen darstellbare künstliche Kautschukarten. Annalen d. Chemie 1911, 157—227.

Harries synthesierte auch Kautschuk aus Dimethylbutadien und nannte denselben Dimethylbutadienkautschuk. Diesem kommt wiederum eine andere Konstitution zu. Die Bildung von Isomeren ist beim Dimethylbutadienkautschuk deutlich nachzuweisen, indem man zwei Ozonide erhält, welche bei der Spaltung neben Azetonylazeton andere stark reduzierende Produkte geben.

$$\left[\begin{array}{ccc} & CH_2-CH_2 & \\ CH_3-C & & C-CH_3 \\ \| & & \| \\ CH_3-C & & C-CH_3 \\ & CH_2-CH_2 & \end{array}\right]_x$$

Norm. Kautschuk gibt Azetonylazeton

oder

$$\left[\begin{array}{ccc} & CH-CH_2 & \\ CH_3-C & & CH-CH_3 \\ | & & | \\ CH_3-CH & & C-CH_3 \\ & CH_2-CH & \end{array}\right]_x$$

Ev. Nebenprodukt kann einen Ketoaldehyd geben

Neben diesen Kautschuken gelang es Harries aber auch noch Kautschuke herzustellen, welche er „Natriumkautschuke“ nennt im Gegensatz zu den früher erwähnten Kautschuken, denen er den Namen „Normalkautschuke“ gibt. Polymerisiert man nämlich Butadien, Isopren, Dimethylbutadien und andere Derivate des Butadiens mit Natriumdraht, Legierungen, Amalgamen usw. im geschlossenen Gefäße, so erhält man ebenfalls Kautschukarten, welche aber nicht identisch sind mit den bisher besprochenen. Sie addieren viel schwerer Ozon und geben Spal-

tungsprodukte, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist. Wir müssen also im allgemeinen folgendes Schema festhalten:

Normale Kautschuke.	Natriumkautschuke:
Isoprenkautschuk (Naturkautschuk), $(C_{10}H_{16})$,	Natriumisoprenkautschuk,
Butadienkautschuk, (C_8H_{12}),	Natriumbutadienkautschuk,
$\alpha\alpha$-Dimethylbutadienkautschuk $(C_{12}H_{20})$,	Natrium-$\alpha\alpha$-Dimethylbutadienkautschuk,
$\beta\gamma$-Dimethylbutadienkautschuk,	Natrium-β-γ-Dimethylbutadienkautschuk,
α-Phenylbutadienkautschuk,	Natrium-α-Phenylbutadienkautschuk,
γ-Methylbutadienkautschuk,	usw. usw.
β-Isobutylbutadienkautschuk usw. usw.	

Trockene Destillation des Kautschuks.[1]

Infolge seiner kolloiden Natur hat der Kautschuk weder im rohen noch im gereinigten Zustande einen konstanten Schmelzpunkt. Dieser variiert nach dem jeweiligen Polymerisationszustande des Kautschuks. Hoch polymerisierte Kautschuke haben einen höheren Schmelzpunkt als nieder polymerisierte. Ist Kautschuk einmal zusammengeschmolzen, dann wird

[1]) R. Ditmar, Der pyrogene Zerfall des Kautschuks. (Dresden 1904).

die Schmelze nicht mehr fest, weil das große Kautschukmolekül bereits in kleinere Gruppen zerfallen ist. Erhitzt man den geschmolzenen Kautschuk weiter bei vorgeschaltetem Kühler, dann destilliert ein Rohkautschuköl über, „Kautschukin“ genannt, welches aus einem Gemenge von aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen besteht; es hat nach B. Dumas die Zusammensetzung C = 80%, H = 12%; das spezifische Gewicht wird verschieden angegeben: 0,64—0,87. Unterwirft man dieses Rohkautschuköl neuerdings einer fraktionierten Destillation, dann erhält man verschiedene aliphatische Kohlenwasserstoffe und Terpene. Bisher wurden die in nebenstehender Tabelle angeführten Kohlenwasserstoffe und Terpene isoliert.

Gibt man dem Naturkautschuk nach Harries die Formel eines 1,5 Dimethylzyklooktadiens, dann läßt sich die Bildung von Isopren und Dipenten beim pyrogenen Zerfall des Kautschuks in folgender Weise erklären:

$CH_3-C-CH_2-CH_2-CH$
‖ ‖
$CH-CH_2-CH-C-CH_3$ →
H

Kautschuk

H
$\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!\!>C-CH_2-CH-CH$ →
‖
$CH_2=CH-C-CH$

Diisopren

→ $\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!\!>C-CH=CH_2+CH_2$ →
‖
$CH-C-CH_3$
‖
CH_2

Isopren

$\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!\!>C-CH<\begin{matrix}CH_2-CH\\CH_2-CH_2\end{matrix}\!\!>C-CH_3$

Dipenten

Kohlenwasserstoff	Formel	Spez. Gewicht	Siedepunkt	Konstitution	Entdecker
Kautchen		0,65 (bei −2,5°)	18,12°		A. Bouchardat
Trimethyläthylen	C_5H_{10}		33—38°	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C=CH-CH_3$	Wl. Ipatiew u. N. Wittorf
Faradayin?		0,654	33—44°		A. F. C. Himly
Isopren	C_5H_8	0,6823	37—38°	$\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!\!\gg C-CH=CH_2$	C. G. Williams
Myrcen (Diisopren?)	$C_{10}H_{16}$	0,8286	147—150°	$\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!\!\gg C-CH_2-CH_2-CH=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}-CH=CH_2$	C. Harries
Harries-Terpen	$C_{10}H_{16}$	0,8309	168—169°		C. Harries
Kautschin (Dipenten)	$C_{10}H_{16}$	0,8423	171°	CH_3 $\vert$ C $HC\diagup\!\!\diagup \quad \diagdown CH_2$ $\vert \qquad \vert$ $H_2C \quad CH_2$ $\diagdown \quad \diagup$ CH $\vert$ C $CH_2 \diagup\!\!\diagup \quad \diagdown CH_3$	A. F. C. Himly
Heven?	$C_{20}H_{32}$	0,921	252°		A. Bouchardat
Polyterpene			über 300°		O. Wallach

Das 1,5-Dimethylzyklooktadienmolekül zerreißt, indem je ein Wasserstoffatom wandert und neben den Sprengungsstellen eine neue Doppelbindung entsteht. Zunächst bildet sich so Diisopren, welches entweder bei der pyrogenen Reaktion weiter zerfällt oder durch Kondensation in Dipenten bzw. dessen Abbauprodukte übergeht.

Identifizierung von Kautschuk.

Zur chemischen Identifizierung von Reinkautschuk (Naturkautschuk) bedient man sich heute des Bromderivates $C_{10}H_{16}Br_4$; der Nitrosite $(C_{10}H_{16}N_2O_3)_x$ und $(C_{10}H_{15}N_3O_7)_2$; des Ozonides $C_{10}H_{16}O_6$; der Kalt- und Heißvulkanisation und der Löslichkeit.

Bromderivat $C_{10}H_{16}Br_4$.

```
        CH2 ——— CH2
       /           \
CH3 — C — Br   Br — CH
      |             |
     HC — Br   Br — C — CH3
       \           /
        CH2 ——— CH2
```

Mol.-Gewicht 455,68; 26,33 % C, 3,51 % H, 70,16 % Br. Entsteht durch Addition von Brom an Kautschuk in einer Lösung von Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff. Gefunden von Gladstone und Hibbert[1]), von C. O. Weber[2]) genauer untersucht. Das durch Eindampfen gewonnene Produkt verliert leicht HBr, das durch Fällung mit Äther oder Alkohol erhaltene ist beständig und läßt sich bei 40° C ohne Zersetzung trocknen. Zersetzungspunkt 50—60° C. Tetrabromkautschuk ist sehr beständig gegen kochende alkoholische Natronlauge, starke Mineralsäuren und Chromsäuren. Es ist ein hellgelber Körper, löslich in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Anilin, Pyridin, Chinolin und Piperidin, unlöslich in Äther, Eisessig, Acetanhydrid und Schwefelkohlenstoff.

---

1) Journ. Chem. Soc. 1888, 682.

2) Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 33, 786 (1900).

Nitrosite[1] $(C_{10}H_{16}N_2O_3)_x$ und $(C_{10}H_{15}N_3O_7)_2$.

Je nach den Versuchsbedingungen erhielt Harries durch Einwirkung von gasförmiger salpetriger Säure in eine Kautschukbenzolquellung verschiedene Nitrosite:

Nitrosit a $(C_{10}H_{16}N_2O_3)_x$. Konstitutionsformel unbekannt. 56,60% C, 7,55% H, 13,21% N. Es entsteht bei absolutem Ausschluß von Feuchtigkeit als grünes Pulver. Molekulargröße unbekannt. Zersetzungspunkt 80—100°. Löslich in Pyridin und Anilin, unlöslich in Essigester, Azeton, Alkohol und Äther.

Nitrosit b $(C_{10}H_{15}N_3O_7)_2$. 41,52% C, 5,23% H, 14,53% N. Mol.-Gewicht 578. Zersetzungspunkt 158—162°. Entsteht bei durchgreifender Behandlung mit salpetriger Säure während mehrerer Tage bei Gegenwart von Feuchtigkeit; goldgelbe Masse, reduziert Fehlingsche Lösung. Löslich in Essigester, unlöslich in abs. Äther.

Kautschukozonid[2] $(C_{10}H_{16}O_6)_2$ oder $(C_{10}H_{16}O_6)_3$.

```
CH₃—C—CH₂—CH₂—CH
    /|          |\
   O |          | O
 O<  |          |  >O
   O |          | O
    \|          |/
    CH—CH₂—CH₂—C—CH₃
```

Mol.-Gewicht berechnet 232, gefunden 227, 224,5 und 246,8; 51,72% C, 6,89% H, 41,37% O. Entsteht

[1]) Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 35, 3265 (1902).

[2]) Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 37, 2708 (1904); 38, 1195 (1905) und C. Harries und O. K. Gottlob, Gummiztg. 22, 305 ff. (1908).

durch Behandeln einer Kautschukchloroformlösung mit Ozon. Glasige Masse, verpufft auf Platinblech, gibt mit H_2O gekocht starke Wasserstoffsuperoxydreaktion. Wirkt auf die photographische Platte. Löslich in Alkohol, Essigester, Eisessig, Benzol, unlöslich in Petroläther. Durch Zerlegung des Ozonides mit H_2O entsteht Lävulinaldehydperoxyd bzw. Lävulinaldehyd und Lävulinsäure.

Vulkanisation.

Durch die Kalt- und Heißvulkanisation geht das Kautschukkolloid in einen pektisierten Zustand über. Es wird dadurch unlöslich in den Rohkautschuklösungsmitteln.

Die Kaltvulkanisation geschieht mittelst Schwefelchlorür und wurde von Alexander Parkes im Jahre 1846 erfunden. Zur Identifizierung des Kautschuks wird derselbe in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff in möglichst hoher Konzentration aufgelöst. Diese Lösung gießt man auf eine kleine Glasplatte und läßt das Lösungsmittel verdunsten. Dann bereitet man sich eine $2^1/_2$ proz. Schwefelchlorürlösung in Schwefelkohlenstoff und taucht die Glasplatte mit dem Gummihäutchen 20—40 Minuten in die Vulkanisierlösung. Hernach wäscht man sofort mit einer 1 proz. Natronlauge und hierauf mit Wasser aus und läßt trocknen. Das trockene Gummihäutchen läßt sich leicht vom Glase entfernen und ist vulkanisiert, was sich dadurch zu erkennen gibt, daß es nicht mehr in Benzol löslich ist. Außerdem

zeigen sich unter dem Mikroskope betrachtet abgegrenzte Felder ähnlich einer Zellenstruktur. Die Eigenschaft der Vulkanisation kommt lediglich dem Kautschuk und keiner anderen zweiten Substanz zu.

Hat man größere Mengen von Kautschuk zur Verfügung, dann kann man denselben durch die „Heißvulkanisation“ identifizieren. Dieselbe wurde von Charles Goodyear im Jahre 1839 erfunden. Zu diesem Zwecke vermischt man den vermeintlichen Kautschuk mit 6% reinster Schwefelmilch auf einem Laboratoriumsmischwalzwerk zu einer innigen homogenen Masse. Diese Mischung legt man in einen Ring in eine kleine Laboratoriums-Vulkanisationspresse und vulkanisiert 1—1½ Stunden auf 4 Atmosphären Druck. Das vulkanisierte Produkt muß unlöslich in den Rohkautschuklösungsmitteln sein.

Löslichkeit.

Naturkautschuk ist löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Toluol, Xylol, Kampferöl, Tetrachlorkohlenstoff, Petroleumbenzin, Dichloräthylen (patentiert), Benzaldehyd, Chinolin, geschmolzenem Paraffin, Naphtalin und Terpenen, in den Destillationsprodukten des Kautschuks, in den verschiedensten vegetabilischen Ölen und in diversen Kohlenwasserstoffen.

II. Die Synthese des Kautschuks.

Nach allen diesen Auseinandersetzungen wird die erste Kautschuksynthese von M. G. Bouchardat[1]) aus dem Jahre 1879 verständlich. Bouchardat erhielt beim Erwärmen des Isoprens mit verdünnten Säuren ein elastisches Polymeres, welches, mit Wasser gekocht, die Eigenschaften des Kautschuks besitzt. Diese erste Kautschuksynthese von Bouchardat wurde von W. A. Tilden[2]) und O. Wallach[3]) bestätigt. Die Angaben der Genannten waren aber derart unbestimmt, daß es nicht möglich war, ohne weiteres die zur Synthese des Kautschuks erforderlichen Versuchsbedingungen aufzufinden. Die Ausführungen von Tilden lauten: „Die Umwandlung des Isoprens in Kautschuk kann meinen Beobachtungen zufolge sich unter zwei Bedingungen vollziehen: 1. Wenn Isopren mit starker wässriger Chlorwasserstoffsäure oder feuchtem Salzsäuregas in Berührung kommt, und 2. durch freiwillige Polymerisation. Im

---

[1]) Compt. rend. **80**, 1446 (1875); **89**, 1117 (1879); Bull. soc. chim. (2) **24**, 108 (1875); Bericht d. Deutsch. Chem. Gesellschaft **8**, 904 (1875); Jahresber. 1879, 577.

[2]) Chem. News **46**, 129 (1882); Chem. Soc. **45**, 910 (1884); Jahresber. 1882, 906.

[3]) Annalen d. Chemie **227**, 292; Chem. Zentralbl. **16**, 304 (1885); Annalen d. Chemie **238**, 88 (1887).

ersten Falle bildet sich nur wenig Kautschuk, da dieser als Nebenprodukt bei der Bildung von Isoprenhydrochloriden (Flüssigkeiten) auftritt. Im zweiten Falle dauert die Umsetzung mehrere Jahre. Ich habe eine große Anzahl Versuche angestellt, um den Prozeß zu beschleunigen, fand aber, daß die Einwirkung von starken Agenzien (usw.) oder auch anderen weniger starken Stoffen nur zur Gewinnung eines klebrigen „Kolophen" führte — so daß ich nach mehr als zwei Jahre lang dauernden Versuchen den Gegenstand als aussichtslos allerdings widerwillig verlassen mußte." Das erste brauchbare technische Verfahren wurde von den Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. in Elberfeld in einem Patente F. 28390 IV./39 bl. vom 11. September 1909 niedergelegt. Das Verfahren wurde von den beiden Chemikern der Elberfelder Farbenfabriken Fritz Hofmann und Carl Coutelles[1]) gefunden. Der Patentanspruch lautete: „Verfahren zur Herstellung von künstlichem Kautschuk, darin bestehend, daß man synthetisches Isopren mit oder ohne Zusatz von die Polymerisation befördernden Mitteln auf Temperaturen unter 250° C erwärmt." C. Harries hatte zunächst die Behauptungen von A. Klages, daß die Umwandlung des Isoprens in Kautschuk nicht möglich sei, bestätigt. Später entwickelte er eine eigene Synthese des Kautschuks aus Isopren, welche sich nur in der Ausführungsform von der längst bekannten Kautschuksynthese von Tilden

[1]) Annalen d. Chemie 385 (1911).

unterscheidet. Er erhitzt Isopren mit Eisessig im geschlossenen Rohre und erhält bei etwas über 100° C ein Produkt, welches in jeder Beziehung Kautschuk ist. Isopren ist aber nicht der einzige Kohlenwasserstoff, welcher sich zu Kautschuk polymerisieren läßt. Nach den neuesten Patenterteilungen und Patentanmeldungen der Elberfelder Farbenfabriken, der Badischen Anilin- und Sodafabrik und nach den Arbeiten von C. Harries müssen wir die Kautschuksynthese heute viel allgemeiner auffassen. Bisher gelang es wissenschaftlich einwandfrei Kautschuk darzustellen aus: Erythren, Isopren, Piperylen, Diisopropenyl, α-α-Dimethylbutadien, $\alpha\,\alpha$-$\delta\,\delta$-Tetramethylerythren, Phenylerythren von der Formel:

$$\begin{array}{l} \qquad\quad CH \\ CH_2 \diagup \!\!\diagdown C - C = CH_2 \\ \quad\;\, | \qquad | \qquad\;\; | \\ CH_2 \diagdown \!\!\diagup CH_2\; CH_3 \\ \qquad\quad CH_2 \end{array}$$

und anderen Derivaten des Butadiens.

Vergleichen wir die Strukturformeln dieser Körper:

$$CH_2 = CH - CH = CH_2$$

Erythren, Divinyl oder 1,3-Butadien

$$\begin{array}{l} CH_2 = C - CH = CH_2 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\; CH_3 \end{array}$$

Isopren, 2-Methyldivinyl oder 2-Methyldivinyl-1,3-Butadien

$$\begin{array}{l} CH = CH - CH = CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Piperylen, 1-Methyldivinyl oder 1-Methyl-1,3-Butadien

$$\begin{array}{l} CH_2 = C - C = CH_2 \\ \qquad\;\; | \quad\;\; | \\ \qquad CH_3\, CH_3 \end{array}$$

Diisopropenyl, 2,3-Dimethyldivinyl oder 2,3-Dimethyl-1,3-Butadien

$$\underset{CH_3\,CH_3}{\overset{}{C}}{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

α-α-Dimethylbutadien

$$\underset{CH_3\,CH_3}{C}{=}CH{-}CH{=}\underset{CH_3\,CH_3}{C}$$

α αδ δ-Tetramethylerythren

Man sieht, daß alle Kohlenwasserstoffe zu der Divinylreihe gehören.

Eine Gruppe von der Form:

$$\underset{1}{C}{=}\underset{2}{C}{-}\underset{3}{C}{=}\underset{4}{C}$$

in organischen Verbindungen zeigt manchmal ein eigentümliches Verhalten, wenn sich zwei derartige Gruppen polymerisieren. Die beiden Doppelbindungen gehen dann in einfache Bindungen über und zwischen 2 und 3 entsteht eine doppelte Bindung:

$$C{-}C{=}C{-}C$$

Man nennt ein derartiges System ein konjugiertes.

Wir können also allgemein sagen, daß sich nur Körper, welche aus vier Grundkohlenstoffen bestehen, die ein konjugiertes System darstellen, zu Kautschuk synthetisieren lassen. H. Staudinger und H. Klever[1]) formulieren die Synthese allgemein:

$$\begin{array}{ccc} CH_2{=}\overset{M}{C}{-}CH{=}CH_2 & \rightarrow & CH_2{-}\overset{M}{C}{=}CH{-}CH_2 \\ + & & | \qquad\qquad\qquad | \\ CH_2{=}CH{-}\underset{M}{C}{=}CH_2 & \leftarrow & CH_2{-}CH{=}\underset{M}{C}{-}CH_2 \end{array}$$

---

1) Über die Darstellung von Isopren aus Terpenkohlenwasserstoffen. Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellschaft 24, 2212—2215 (1891).

Daher entstehen:

1. Der *Erythrenkautschuk* (Urkautschuk) aus 2 Molekülen Erythren:

$$\begin{array}{c} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \\ + \\ CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \end{array} = \begin{array}{l} CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2 \end{array}$$

Brit. Patent 15254 (1910), D. R. P. Nr. 235423 Kl. 39b, Gruppe 1 der Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. in Elberfeld.

2. Der *Isoprenkautschuk* (Naturkautschuk)

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2{=}C{-}CH{=}CH_2 \\ + \\ CH_2{=}CH{-}C{=}CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} = \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2{-}C{=}CH{-}CH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ CH_2{-}CH{=}C{-}CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Deutsche Patentanmeldung F. 28390 IV./39 bl. vom 11. September 1909 der Farbenfabriken Elberfeld und franz. Patent 417170 der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen. — C. Harries: Annalen d. Chemie 383, 190ff. (1911).

3. Der *Piperylenkautschuk:*

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH{=}CH{-}CH{=}CH_2 \\ \qquad + \\ CH_2{=}CH{-}CH{=}CH \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad CH_3 \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH{-}CH{=}CH{-}CH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_2{-}CH{=}CH{-}CH \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad CH_3 \end{array}$$

Tilden, Annalen d. Chemie 319, 227 (1901). D. R. P. Nr. 235686 Kl. 39b, Gruppe 1 der Farbenfabriken Elberfeld.

4. *Diisopropenylkautschuk:*

$$
\begin{array}{c}
CH_3\ CH_3 \\
|\quad\ | \\
CH_2{=}C{-}C{=}CH_2 \\
+ \\
CH_2{=}C{-}C{=}CH_2 \\
|\quad\ | \\
CH_3\ CH_3
\end{array}
=
\begin{array}{c}
CH_3\ CH_3 \\
|\quad\ | \\
CH_2{-}C{=}C{-}CH_2 \\
|\qquad\qquad\qquad | \\
CH_2{-}C{=}C{-}CH_2 \\
|\quad\ | \\
CH_3\ CH_3
\end{array}
$$

Brit. Patent 14281 (1910); franz. Patent 417768 der Badischen Anilin- und Sodafabrik. Deutsche Patentanmeldung F. 29010, Kl. 39b, eingereicht am 27./12. 1910 der Elberfelder Farbenfabriken.

5. Der *α α-Dimethylbutadienkautschuk:*

$$
\begin{array}{l}
CH_3\ CH_3 \\
\ \ \diagdown\diagup \\
\ \ C{=}CH{-}CH{=}CH_2 \\
\qquad\quad + \\
\ \ CH_2{=}CH{-}CH{=}C \\
\qquad\qquad\qquad\ \diagup\diagdown \\
\qquad\qquad\quad CH_3\ CH_3
\end{array}
=
\begin{array}{l}
CH_3\ CH_3 \\
\ \ \diagdown\diagup \\
\ \ C{-}{-}CH{=}CH{-}CH_2 \\
\ \ |\qquad\qquad\qquad\quad | \\
\ \ CH_2{-}CH{=}CH{-}C \\
\qquad\qquad\qquad\ \diagup\diagdown \\
\qquad\qquad\quad CH_3\ CH_3
\end{array}
$$

D. R. P. Nr. 235686 Kl. 39b, Gruppe 1 der Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. in Elberfeld.

6. Der *α α-δ δ-Tetramethylerythrenkautschuk:*

$$
\begin{array}{l}
CH_3\ CH_3 \qquad\quad CH_3\ CH_3 \\
\ \ \diagdown\diagup \qquad\qquad\ \ \diagdown\diagup \\
\ \ C{=}CH{-}CH{=}C \\
\qquad\quad + \\
\ \ C{=}CH{-}CH{=}C \\
\ \ \diagup\diagdown \qquad\qquad\ \ \diagup\diagdown \\
CH_3\ CH_3 \qquad\quad CH_3\ CH_3
\end{array}
=
\begin{array}{l}
CH_3\ CH_3 \qquad\quad CH_3\ CH_3 \\
\ \ \diagdown\diagup \qquad\qquad\ \ \diagdown\diagup \\
\ \ C{-}CH{=}CH{-}C \\
\ \ |\qquad\qquad\qquad\ | \\
\ \ C{-}CH{=}CH{-}C \\
\ \ \diagup\diagdown \qquad\qquad\ \ \diagup\diagdown \\
CH_3\ CH_3 \qquad\quad CH_3\ CH_3
\end{array}
$$

D. R. P. Nr. 235686 Kl. 39b Gruppe 1 der Elberfelder Farbenfabriken usw. Der Isoprenkautschuk ist der bisher in der Natur bekannte Kautschuk. Die anderen hier erwähnten Kautschuke sind die sogenannten „Homologenkautschuke", die man bisher in der Natur nicht gefunden hat.

P. Silberrad[1]) fand, daß auch stickstoffhaltige Substanzen, wie z. B. das bei der Einwirkung von Akrolein auf Methylamin entstehende Akroleinmethylamin, $CH_2=CH-CH=N(CH_3)$, sich zu Stoffen polymerisieren lassen, die zum Kautschuk in gleicher Beziehung zu stehen scheinen, wie Pyridin zum Benzol. Man erhält ein zähes, harzartiges Produkt, dem Silberrad den Namen „Pyridokautschuk" gab. Die Reaktion ist vielleicht nach Analogie der oben erwähnten Kautschuke folgende:

$$\begin{array}{c} CH_2=CH-CH=N(CH_3) \\ + \\ N(CH_3)=CH-CH=CH_2 \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 \text{———} CH=CH-N(CH_3) \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ N(CH_3)-CH=CH-CH_2 \end{array}$$

oder eine Kette:

$$\left(-CH=CH-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{N}}-CH=CH-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{N}}-CH=\right)$$

Die Untersuchung ergab:

Stickstoff gefunden: 19,972
„ berechnet: 20,302.

Die Kondensationsprodukte der anderen Amine mit Akrolein verhalten sich in ähnlicher Weise.

W. R. Hodkinson (Blackheath) will synthetischen Kautschuk erhalten durch Erhitzen von Isopren oder isoprenhaltigen Gemischen mit einem Alkaliamid, z. B. Natriumamid, oder einem Nitrid, wie Magnesiumnitrid, Eisennitrid usw. in Abwesenheit oxydierender Mittel. Es kann auch ein verdünnend oder lösend wirkender Kohlenwasserstoff zugegeben werden. (Engl. Pat. 9219 vom 16. April 1910.)

[1]) Gummi-Zeitung 25, 1958—60 (1911).

Die Chemiker der Elberfelder Farbenfabriken machten die Beobachtung, daß es eine große Anzahl von organischen Substanzen gibt (D. R. P. A. F. 31438 IV/39b, 1), die gegen alle Voraussicht im Stande sind, die Polymerisation der Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe zu Kautschuksubstanzen derart anzuregen und zu beschleunigen, daß es sogar gelingt, diese Umwandlung in der Kälte herbeizuführen. Zu diesen Substanzen gehören z. B. die Eiweißstoffe, Blutserum, Stärke, Harnstoff, Glyzerin und andere.

Neben diesen „Normalen Kautschuken" hat Harries noch „Annormale Kautschuke", sogenannte „Natriumkautschuke", synthetisiert. Da über die Konstitution dieser Natriumkautschuke noch nichts bekannt ist, will ich nur kurz die Entstehungsweise derselben beschreiben, wie sie Harries speziell beim Natriumbutadienkautschuk angibt; er sagt: „Als 9 g reines Butadien mit etwa 0,5 g Natriumdraht im Rohre eingeschlossen und auf etwa 35—40° im Wasserbad 3 Stunden erwärmt wurden, hatte sich der flüssige Inhalt um das Natrium in Form einer braunen, dicken, gelatinösen Masse verdichtet. Druck war beim Öffnen der Röhre nicht zu konstatieren. Als man die braune Masse zur Entfernung des unangegriffenen Natriums mit verdünntem Alkohol wusch, wurde sie hellgelb und bot sich nun als ein vortrefflicher, in dünnen Lagen durchsichtiger Kautschuk dar. Die Ausbeute betrug reichlich 8 g, war also fast quantitativ".

Die Elberfelder Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co. haben die von Harries entdeckten Natriumkautschuke zum Patent angemeldet mit folgendem Patentanspruch: „Verfahren zur Darstellung von Kautschuk, seinen Homologen und Analogen, darin bestehend, daß man Butadien, seine Homologen und Analogen der Einwirkung der Metalle der Alkali- oder Erdalkalireihe, ihrer Mischungen, Legierungen oder Amalgame aussetzt".

Die „Natriumkautschuke" stellen zum größten Teile sehr zähe nervige Kautschuke dar, welche sich kalt und heiß vulkanisieren lassen und große Reißfestigkeit und Elastizität besitzen. Bei der Oxydation verhalten sie sich ganz anders als die „Normalen Kautschuke". Harries stellte den Natriumisoprenkautschuk, den Natriumbutadienkautschuk und den Natriumdimethylbutadienkautschuk dar. Die Elberfelder Farbenfabriken stellten auch noch andere Natriumkautschuke her, so z. B. den α-Methyl-, α-α-Dimethyl-, β-γ-Dimethyl-, α-Phenyl-γ-Methyl-, β-Isobutyl-, β-Normalpropyl-, β-Phenyl-Butadienkautschuk usw. Die Natriumkautschuke addieren viel schwerer Ozon als die normalen. Aus diesem Grunde nimmt Harries das Vorhandensein von konjugierten Doppelbindungen darin an.

Damit ist die eigentliche Kautschuksynthese erledigt. Nun müssen wir uns mit der Darstellung der Ausgangsmaterialien für die Synthese des Kautschuks beschäftigen.

III. Darstellung der Ausgangsprodukte für die Kautschuksynthese.

Um die wissenschaftlichen Errungenschaften in die Praxis umzusetzen, handelt es sich heute also nur mehr um die billige Erzeugung des Butadiens und seiner Derivate. Am meisten interessiert uns natürlich das Isopren, da es den „Naturkautschuk" gibt. Nur die Herstellungsweise des Isoprens kann für die praktische Synthese des Kautschuks Bedeutung gewinnen, die von Ausgangsmaterialien ausgeht, welche äußerst wohlfeil und in hinreichender Menge jederzeit vorhanden sind. Als Rohstoffe kommen daher in Betracht: Steinkohlenteer, Stärke, Terpentinöl, Azetylen und Petroleum.

Isopren.

$$\begin{array}{l} CH_2=C-CH=CH_2 \\ \qquad\ \ | \\ \qquad CH_3 \end{array}$$

Isopren wurde zuerst von Tilden[1]) beim Durchleiten von Terpentinöldämpfen durch rotglühende Eisenröhren erhalten. Das Verfahren von Tilden ist äußerst mangelhaft und gibt nur geringe Mengen

[1]) Tilden, Chem. News 46, 129 (1882); Chem. Soc. 45, 910 (1884); Jahresber. 906 (1882).

von Isopren. Der Hauptsache nach erhielt man höher siedende Kohlenwasserstoffe.

Die Methode von Tilden läßt sich dadurch wesentlich verbessern, daß man die Dämpfe von Terpentinöl über glühende Metallspiralen leitet. C. Harries und O. K. Gottlob[1]) richteten einen Apparat zur Gewinnung von Isopren derart ein, daß er kontinuierlich arbeitet und zu gleicher Zeit eine Rektifikation des Isoprens von nicht veränderten Terpentinöldämpfen ausführt; sie nannten diesen Apparat „Isoprenlampe", welche Gottlob zum Patente angemeldet hat. Die Isoprenlampe besteht aus einer elektrisch geheizten Wicklung von Platindrähten nach Analogie der Tantallampe, welche in einem Rundkolben über der Oberfläche des zum schwachen Sieden erhitzten Terpentinöls angebracht ist. Der Pladindraht ist 120 cm lang, hat einen Widerstand von 9 Ω bei mittlerer Rotglut und bedarf, um diese zu erzielen, etwa 5 Ampère bei 220 Volt. Die Dämpfe streichen über die Metalldrahtwicklung, werden zersetzt und gelangen in einen aufsteigenden Rückflußkühler, welcher mit Wasser von 50° gekühlt wird. Die unzersetzten Anteile des Terpentinöls fließen in den Kolben zurück, während die unter 50° siedenden Zersetzungsprodukte den Kühler passieren und oben seitwärts in einer durch Kältemischung gekühlten Vorlage aufgefangen werden. Das Roh-Isopren wird

[1]) Harries und Gottlob, Über die Zersetzung einiger Terpenkörper durch glühende Metalldrähte. Annalen d. Chemie 383, 228 (1911).

einer Rektifikation durch eine Kolonne unterworfen, wobei die Fraktion 36° gesondert aufgefangen wird.

A. Heinemann[1]) ließ sich zur Darstellung von reinem Isopren ein ähnliches Verfahren patentieren. Er erhitzt Terpentinöl über 500° C in Gegenwart von Kupfer oder Silber in fein verteiltem Zustande als Katalysatoren.

Die Idee, Terpentinöl als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Isopren zu benützen, scheint nicht sehr glücklich zu sein. Terpentinöl ist ein Pflanzenprodukt, welches nur in beschränkter Menge erhältlich ist. Es ist selbstverständlich, daß der Preis des Terpentinöls sofort bedeutende Steigerungen erfahren muß, wenn die Nachfrage eine größere wird. Tatsächlich stieg auch nach der Patentanmeldung von Gottlob der Preis des Terpentinöls sofort. Das im Handel befindliche Terpentinöl würde also keinesfalls genügen, um nur einigermaßen den Kautschukverbrauch der Welt decken zu können. Die Steigerung des Terpentinölpreises würde sehr bald vernichtend auf andere Industrien wirken.

H. Staudinger und H. Klever[2]) fanden, daß andere Terpenkohlenwasserstoffe, wie Dipenten und Limonen weit günstigere Ausbeuten an Isopren liefern. Allerdings sind letztere immer noch gering, wenn man direkt nach dem Tildenschen Verfahren

---

[1]) Engl. Pat. 14040 vom 10. Juni 1910.

[2]) Staudinger und Klever, Über die Darstellung von Isopren aus Terpenkohlenwasserstoffen. Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 44, 2212 bis 2215 (1911).

arbeitet. Man kann aber die Ausbeuten dadurch ganz bedeutend steigern, daß man die Dämpfe des Limonens resp. Dipentens in verdünntem Zustand auf hohe Temperaturen erhitzt. Dieses Verdünnen kann dadurch erreicht werden, daß man große Mengen indifferenter Gase, wie Stickstoff, beimischt, oder vorteilhafter dadurch, daß man die Dämpfe durch Evakuieren verdünnt. Als einfachste Versuchsanordnung für Laboratoriumsversuche empfiehlt es sich, dieses Erhitzen durch eine mittels elektrischen Stroms zum Glühen gebrachte Metall-, z. B. eine Platinspirale vorzunehmen. Wenn man unter diesen Bedingungen bei einem Druck von 20—30 mm arbeitet, so verwandelt sich das Dipenten in der Hauptsache in Isopren. Erniedrigt man den Druck noch stärker, bis auf 2—3 mm, so steigt die Ausbeute noch weiter. So wurden Ausbeuten von ca. 60 % erhalten. Das erhaltene Isopren ist zum Unterschied von dem nach dem früheren Verfahren hergestellten Präparat fast rein; es enthält nur geringe Mengen Trimethyläthylen. Zur Erzielung einer guten Isopren-Ausbeute ist es also nötig, daß tunlichst reines Limonen resp. Dipenten zur Verwendung gelangt. Diese auffallende Tatsache dürfte folgende Ursache haben. Gerade so, wie ein Vierring aus zwei ungesättigten Verbindungen sich bilden und in zwei solche zerfallen kann, so läßt sich die Zersetzung des Dipentens als Zerfall eines Sechsringes in zwei Körper mit konjugierter Doppelbindung auffassen. Die Dipentenringbildung aus zwei Molekülen Isopren wäre dann

der Bildung eines Zyklobutanringes zur Seite zu stellen:

```
         CH3                CH3
         |                  |
    CH = C             CH — C
   /       \          //      \\
 CH2        CH2   ⇌  CH2   +   CH2
   \       /              CH = CH2
    CH — CH2              |
    |                     C
    C                    // \
   // \                CH2  CH3
 CH2   CH3
```

Eine ältere Arbeit über Isopren von Wl. Ipatiew[1]) hat als präparative Methode keine Bedeutung. Er erhielt Isopren aus α-Dimethyltrimethylendibromid:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> CBr - CH_2 - CH_2Br$$

durch Behandeln mit alkoholischem Kali. Die Harriessche Nachprüfung der Ipatiewschen Methode ergab, daß die Abspaltung von Bromwasserstoff in zwei Richtungen vor sich geht, so daß man nach diesem Verfahren kein reines Isopren erhält:

$$(CH_3)_2CBr - CH_2 - CH_2Br$$

$$\swarrow \qquad \searrow$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> C - CH = CH_2 \qquad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> C = C = CH_2$$

Auch die Eulersche Synthese[2]), nach welcher man aus dem β-Methylpyrrolidin bei erschöpfender Methylierung Isopren erhält, hat keine praktische Bedeutung:

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie (2) 55, 4 (1897).

[2]) Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 30, 1989 (1897); Journ. f. prakt. Chemie (2) 57, 131 (1898).

$$\begin{array}{l} CH_2-CH-CH_3 \\ | \quad\quad | \\ CH_2 \quad CH_2 \\ \quad \diagdown \diagup \\ \quad NH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2=C-CH=CH_2 \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad CH_3 \end{array}$$

Blaise und **Courtot**[1]) erhielten aus $\alpha\alpha$-Dimethyl-$\beta\gamma$-dibrombuttersäure beim Destillieren $\alpha\alpha$-Dimethyl-β-brom-γ-butyrolacton:

$$CH_2Br-CHBr-C(CH_3)_2-COOH \rightarrow$$
$$\rightarrow \begin{array}{l} CH_2-CH_2Br-C(CH_3)_2 \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ O \text{———————} CO \end{array}$$

Erhitzt man dieses mit Chinolin, so resultiert Isopren.

Zur Festlegung der physikalischen Konstanten des Isoprens war es notwendig, reines Isopren in ausreichender Menge zu gewinnen. **Harries** stellte hierzu im Vereine mit **Karl Neresheimer**[2]) das β-**Methyltetramethylenglykol** dar, das über das Bromid in Isopren übergeführt werden kann. Die verschiedenen Stufen dieses Verfahrens sind die folgenden:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH-COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2-COOC_2H_5 \end{array} \xrightarrow[\text{mit Natrium}]{\text{Reduktion}} \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH-CH_2OH \\ | \\ CH_2-CH_2OH \end{array} \xrightarrow[\text{Bromwasserstoffsäure}]{\text{Erhitzen mit 60proz.}}$$

Brenzweinsäurediäthylester — Methyltetramethylenglykol

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH-CH_2Br \\ | \\ CH_2-CH_2Br \end{array} \xrightarrow[\text{von Trimethylamin } N(CH_3)_3]{\text{Erhitzen mit alkohol. Lösung}}$$

---

[1]) Vgl. Bull. soc. chim. 35, 993 (1906).
[2]) Inaug.-Diss. (Kiel 1911).

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH-CH_2N(CH_3)_3Br \\ | \\ CH_2-CH_2N(CH_3)_3Br \end{array} \xrightarrow[Ag_2O]{} \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH-CH_2N(CH_3)_3OH \\ | \\ CH_2-CH_2N(CH_3)_3OH \end{array}$$

$$\xrightarrow[\text{Destillation}]{} \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C=CH_2 \\ | \\ CH=CH_2 \end{array} + N(CH_3)_3 + 2\,H_2O$$

Isopren

Fritz Hofmann und Karl Coutelles, die beiden Chemiker der Elberfelder Farbenfabriken, benützen als technisches Verfahren das p-Kresol als Ausgangsmaterial:

$$CH_3\langle__\rangle OH$$

dieses wird nach P. Sabatier reduziert und zu β-Methyladipinsäure aufgespalten:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH-CH_2\cdot COOH \\ | \\ CH_2-CH_2\cdot COOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH-CH_2CONH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2CONH_2 \end{array} \xrightarrow[\text{Unterchlorige Säure}]{}$$

β-Methyladipinsäure

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH-CH_2NH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2NH_2 \end{array}$$

β-Methyltetramethylendiamin

Die letztere Verbindung geht bei erschöpfender Methylierung in Isopren über.

Die Methode der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld [D. R. P. A. F. 31662 IV./12o, Gr. 1] besteht darin, daß man die durch erschöpfende Alkylierung aus α-β-Dimethyltrimethylenimin oder auf anderen Wegen erhältlichen quaternären Ammonium-

halogenide bzw. Ammoniumhydroxyde nach dem Abbauverfahren von A. W. Hofmann in α-β-Dimethylallyldimethylamin überführt und dieses abermals derselben Abbaumethode unterwirft:

Erste Abbauphase.

$$CH_3-CH\begin{matrix}\diagup CH(CH_3) \diagdown \\ \diagdown CH_2 \diagup\end{matrix}N\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ - CH_3 \\ \diagdown J\end{matrix}$$

α-β-Dimethyltrimethylendimethylammoniumjodid

↓ Ag_2O in wäßriger Lösung

$$CH_3-CH\begin{matrix}\diagup CH(CH_3) \diagdown \\ \diagdown CH_2 \diagup\end{matrix}N\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ - CH_3 \\ \diagdown OH\end{matrix}$$

α-β-Dimethyltrimethylendimethylammoniumhydroxyd

↓ Destillation in wäßriger Lösung

$$\begin{matrix}CH_2=C & - & CH-N\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3\end{matrix} + H_2O \\ | & & | \\ CH_3 & & CH_3\end{matrix}$$

α-β-Dimethylallyldimethylamin

↓ + Jodmethyl

$$\begin{matrix}CH_2=C & - & CH-N\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ - CH_3 \\ - CH_3 \\ \diagdown J\end{matrix} \\ | & & | \\ CH_3 & & CH_3\end{matrix}$$

α-β-Dimethylallyltrimethylammoniumjodid.

Zweite Abbauphase.

↓ Ag_2O in wäßriger Lösung

$$\begin{matrix}CH_2=C & - & CH-N\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ - CH_3 \\ - CH_3 \\ \diagdown OH\end{matrix} \\ | & & | \\ CH_3 & & CH_3\end{matrix}$$

α-β-Dimethylallyltrimethylammoniumhydroxyd.

↓ Destillation in wäßriger Lösung

$$\begin{matrix}CH_2=C-CH=CH_2 + N(CH_3)_3 + H_2O \\ | \\ CH_3\end{matrix}$$

Isopren Trimethylamin

Eine andere Methode der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. zu Elberfeld geht von der Oxybase der Formel:

$$CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH(CH_3)-CH_2-N\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$$

aus.

Diese wird mit Chlormethyl behandelt und gibt das quaternäre Ammoniumchlorid:

$$CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH(CH_3)-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{N}}\begin{matrix}\diagup CH_3\\ -CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$$

Läßt man darauf Halogenwasserstoff einwirken, so erhält man das Halogenammoniumhalogenid:

$$CH_3-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{N}}\begin{matrix}\diagup CH_3\\ -CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix} \quad (X = Cl\ oder\ Br)$$

Dieses über Ätzkali destilliert gibt Isopren:

$$CH_3-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{N}}\begin{matrix}\diagup CH_3\\ -CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix} + 2K(OH) =$$

$$\underset{\text{Isopren}}{CH_2=CH-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2} + N(CH_3)_3 + 2KX + 2H_2O$$

(Patentanmeldung F. 31723 IV./12o.)

Die Patentanmeldung der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. zu Elberfeld F. 31722 IV/12o,

Gr. 1 geht vom quaternären Ammoniumchlorid von der Formel:

$$CH_3-CH(N(CH_3)_3Cl)-CH(CH_3)-CH_2-OH$$

aus.

Hierauf läßt man Halogenwasserstoff unter Kühlen mit Eis und nachheriges Erhitzen einwirken. Man erhält das Halogenammoniumhalogenid:

$$CH_3-CH(N(CH_3)_3X)-CH(CH_3)-CH_2X$$

Durch Destillation dieses mit Alkalien oder Erdalkalien erhält man Isopren:

$$CH_3-CH(N(CH_3)_3X)-CH(CH_3)-CH_2X$$

$$+\ 2\,K(OH) = \underset{\text{Isopren}}{CH_2=CH-C(CH_3)=CH_2} + N(CH_3)_3 + 2\,KX + 2\,H_2O$$

Die Methode der chemischen Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering, Berlin, D. R. P. A. 19598 IV./12 o. besteht darin, daß man 2-Methyl-2,3-Dichlorbutan mit Anilin oder anderen halogenwasserstoffabspaltenden Mitteln erhitzt:

$$\underset{\text{2-Methyl-2,3 Dichlorbutan}}{\boxed{H}\ H_2C-C(CH_3)(\boxed{Br})-CH(\boxed{Br})-CH_2\ \boxed{H}} \rightarrow \underset{\text{Isopren}}{CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2}$$

Die Methode von Dr. G. Austerweil in Neuilly bei Paris [D. R. P. A. 19198 IV./12 a] besteht darin, daß halogensubstituierte Vinylkohlenwasserstoffe für sich oder in Mischung mit einem anderen Vinylkohlenwasserstoff der Einwirkung von Magnesium unterworfen werden:

$$\underset{\beta\text{-Chlorpropylen}}{CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}\boxed{Cl \;+\; Cl}} \; \underset{\text{Vinylbromid}}{CH{=}CH_2} + Mg =$$

$$\underset{\text{Isopren}}{CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2} + MgCl_2$$

Die Methode der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld (D. R. P. A. F. 29515 IV/12 o, Gr. 1] besteht darin, daß man Methyl-(1)-Cyklohexanol in ein auf 600° erhitztes Eisenrohr mit gewaschener Tonerde gefüllt, eintropft:

$$\underset{\text{Methyl-1-Cyklohexanol}}{\begin{array}{c} OH \quad CH_3 \\ \diagdown \;\diagup \\ C \\ \diagup \;\diagdown \\ CH_2 \quad CH_2 \\ | \qquad | \\ CH_2 \quad CH_2 \\ \diagdown \;\diagup \\ CH_2 \end{array}} = H_2O + \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array} + \underset{\text{Isopren}}{CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2}$$

Die Stärke als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Isopren wurde von Heinemann bearbeitet. Das Verfahren bietet besonderes theoretisches Interesse. Aus Stärke, Zucker, Sägespänen und ähnlichem Material wird nach dem von P. Rischbieth (1887) angegebenen Verfahren Lävulinsäure

dargestellt. Diese gibt beim Behandeln mit Phosphortrisulfid Methylthiophen, welches beim Überleiten der mit Wasserstoff gemischten Dämpfe über erhitztes Kupfer zu Isopren reduziert wird:

$$(C_6H_{10}O_5)x$$
Stärke

↓

$$CH_3-CO-CH_2-CH_2-COOH$$
Lävulinsäure

↓ P_2S_3

CH—CH
(CH₃)C   CH
S

Methylthiophen

↓

$$C_5H_6S + 2H_2 = C_5H_8 + H_2S$$
Methylthiophen Isopren

Das Verfahren hat bisher keine technische Bedeutung, weil die Ausbeuten zu gering sind und sich der Preis des Isoprens zu hoch stellt. Angeblich sollen 2 kg Stärke etwa 225 g Kautschuk mit einem Kostenaufwand von 85 pf. für 450 g Kautschuk liefern, was ziemlich unwahrscheinlich ist. Sehr wahrscheinlich hingegen ist es, daß der gebildete Kohlenwasserstoff gar nicht Isopren, sondern α-Methyldivinyl ist.

C. Harries geht zur Darstellung des Isoprens vom Alkohol aus, verwandelt diesen in Essigsäure, diese in Azeton, weiter in tertiären Amylalkohol

und dann in Trimethyläthylen. Letzteres führt er nach W. Ipatiew in Isopren über:

$$\underset{\text{Azeton}}{CH_3COCH_3} \xrightarrow[\text{Grignard-Synthese}]{\text{Bromäthyl u. Magnesium}} \underset{\text{Tertiärer Amylalkohol}}{(CH_3)_2C(OH)C_2H_5}$$

$$\xrightarrow{\text{Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure}} \underset{\text{Amylen}}{\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}{=}CH{-}CH_3} \xrightarrow[\text{gelöst.}]{\text{Brom in Eisessig}}$$

$$\underset{\text{Dibromid}}{\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}Br{-}CHBr{-}CH_3} \xrightarrow[\text{von 2 HBr}]{\text{Abspaltung}} \underset{\text{Isopren}}{\overset{CH_3}{\underset{\parallel\ CH_2}{C}}{-}CH{=}CH_2}$$

Zur Abspaltung des Bromwasserstoffs läßt Harries das Amylendibromid auf Natronkalk, der mit Kohlensäure abgesättigt ist, bei 600° auftropfen. D. P. A. H. 51405, Kl. 12o und H. 52550, Kl. 12o.

Die Darstellung des Isoprens aus Azetylen wurde ebenfalls von dem schon oben erwähnten Chemiker es Londoner Kautschuksyndikats Heinemann, (Engl. Pat. 21772, [1907] 1. Okt. 1908) bearbeitet.

Beim Erhitzen von Azetylen und Äthylen in einem auf Dunkelrotglut erhitzten Rohr entsteht Divinyl. Das Divinyl wird durch irgendeinen bekannten Prozeß in Methyldivinyl oder Isopren verwandelt, z. B. durch Einwirkung von Methylchlorid oder durch gemeinsames Erhitzen aller drei Gase im Rohr. Durch Chlorwasserstoffsäure wird das Isopren zu Kautschuk kondensiert. Der erwähnte Vorgang vollzieht sich nach folgenden Gleichungen:

(1) $[CH \equiv CH + CH_2 = CH_2] = [CH_2 = CH - CH = CH_2]$
Azetylen Äthylen Divinyl

(2) $CH_2{:}CH \cdot CH{:}CH_2 + CH_3Cl = HCl + CH_2{:}C(CH_3) \cdot CH{:}CH_2$
Isopren

$$\left(\begin{matrix} CH_3-\underset{\|}{C}-CH_2-CH_2-CH \\ HC-CH_2-CH_2-\overset{\|}{C}-CH_3 \end{matrix}\right)_x$$
Kautschuk

Mit der Herstellung von Isopren, seinen Homologen und Analogen aus Ketonen befaßt sich das Verfahren von W. H. Perkin, Manchester, F. E. Matthews und E. H. Strange, London. (Engl. Pat. 5931 vom 9. März 1910.) Mischt man gleiche Moleküle eines Ketons, z. B. Azeton mit einem α-Halogenfettsäureester, z. B. α-Brompropionsäureester $CH_3 \cdot CHBr \cdot COOC_2H_5$ und behandelt die Mischung mit Zink und dann mit Wasser, so entsteht $(CH_3)_2C(OH)CH(CH_3)CO_2C_2H_5$. Wird diese Verbindung mit wasserentziehenden Mitteln behandelt, so erhält man einen Körper vom Typus eines Trimethylakrylsäureesters: $(CH_3)_2C : C(CH_3)CO_2C_2H_5$. Läßt man auf diese Verbindung nun Brom oder ein anderes Halogen einwirken, so entsteht daraus folgender Körper: $(CH_3)_2CBr \cdot CBr(CH_3)CO_2C_2H_5$. Behandelt man den Körper nun mit alkoholischem Kali oder mit Natronlauge, so werden 2 Mol. Bromwasserstoff abgespalten; man gelangt zum Isopren bzw. seinen Homologen.

Aus Isopropenylmethylkarbinol stellen die Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. in Elberfeld (engl. Pat. 975 vom 13. Jan. 1911) Isopren her. Isopropenylmethylkarbinol von der Formel:

$CH_3CH(OH)C(CH_3):CH_2$ kann durch Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln in das technisch sehr wertvolle Isopren übergeführt werden. Als wasserentziehendes Mittel kommen Natriumsulfat, Chlorzink, Mineralsäuren usw. in Betracht. Ebenso können die entsprechenden Halogenverbindungen durch Behandeln mit halogenabspaltenden Mitteln, wie Chinolin, alkoholischen Alkalien usw., in Isopren übergeführt werden.

F. E. Matthews und E. H. Strange (London) erhielten ein Verfahren zur Bereitung von Isopren geschützt (engl. Pat. 4620 vom 24. Mai 1911), welches vom Kolophonium ausgeht. Erhitzt man Harz oder Kolophonium auf sehr hohe Temperatur, so wird das Molekül gespalten und bei nachfolgender fraktionierter Destillation erhält man Isopren. Ebenso kann man aus Kopalöl oder Harzöl Isopren gewinnen.

Die gleichen Entdecker stellen Isopren dar durch Behandeln der Chloride oder Bromide, welche sich von Isopentan ableiten, in Amylalkohol mit Chlor oder Brom und darauffolgendes Abspalten von Brom- oder Chlorwasserstoff. (Engl. Pat. 4572 vom 23. Februar 1911.)

Nach den Berichten von C. Harries in den Annalen der Chemie scheint man die Darstellung von Isopren auch durch katalytische Oxydation der Isopentanfraktion aus Petroleum durchzuführen. Die Arbeiten darüber sind noch nicht abgeschlossen.

In der folgenden Tabelle sind die Konstanten des Isoprens nach verschiedenen Autoren von Harries zusammengestellt:

Isopren nach:	Siedepunkt	Dichte	n_D	MR δ	MDγ-α	Temp. bei der Best.
Ipatiew	32—33°	0,6742	1,40777	24,87	1,12	18°
Euler	33—39°	—	—	—	—	—
Tilden aus Terpentin	34—35°	0,6766	1,4079	24,84	—	18°
Tilden aus Kautschuk	34—35°	0,6709	1,4041	24,84	—	18°
Blaise und Courtot	36°	—	—	—	—	—
Harries, Neresheimer, Methode I	30—37°	0,678	1,41271	25,02	1,20	19°
Desgl. Methode II	36—37°	0,6804	1,42267	25,45	1,33	21°
Harries, Gottlob aus Terpent. und Dipenten	35,5—36°	0,6815	1,42117	25,33	1,25	18,5° / 4°

Es bedeutet:

n_D Brechungsindex für die D-Linie;
MR δ Molekularrefraktion für die D-Linie;
MDγ-α Molekulardispersion zwischen den Linien α und γ des Wasserstoffspektrums;
Harries, Neresheimer, Methode I: Abspaltung von Bromwasserstoff aus Methyltetramethylenbromid mit Chinolin;
desgl. Methode II: mit Trimethylamin.

Erythren.

$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2.$

Der Name „Erythren" für Butadien stammt daher, weil Henninger[1]) dasselbe durch Erhitzen des Erythrits $CH_2(OH){-}CH(OH){-}CH(OH){-}CH_2(OH)$ mit $2\,^1/_2$ Teilen konz. Ameisensäure und Destillieren des Produktes erhielt. Als reine konstitutionsaufklärende Darstellungsmethoden können angesehen werden:

1. Die Darstellung von Ciamician und Mag-

[1]) Ann. chim. (6) 7, 216 (1886). E. Charon, Ann. chim. (7) 17, 234 (1899).

naghi[1]) durch erschöpfende Methylierung von n-Methylpyrrolidin.

$$\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2 \quad CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ N \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

2. Die Darstellung von Willstätter und Wo. von Schmaedel[2]) durch erschöpfende Methylierung von Zyklobutyltrimethylammoniumhydroxyd:

$$\begin{array}{l} CH_2-CH-N(CH_3)_3-OH \\ | \quad\quad | \\ CH_2-CH_2 \end{array} = \begin{array}{l} CH_2=CH \\ \quad\quad\;\; | \\ CH_2=CH \end{array} + N(CH_3)_3 + H_2O$$

3. Berthelot[3]) erhielt durch Überleiten eines Gemisches von Azetylen und Äthylen durch glühende Röhren Butadien.

$$\underset{\text{Azetylen}}{CH\equiv CH} + \underset{\text{Äthylen}}{CH_2=CH_2} = CH_2=CH-CH=CH_2$$

4. Caventou[4]) machte die Entdeckung, daß Amylalkoholdämpfe durch glühende Röhren geleitet, welche aus Porzellan bestehen, Butadien geben. Dieses Butadien ist aber mit den verschiedensten Kohlenwasserstoffen gemischt:

$$\underset{\text{Amylalkohol}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2(OH)} \rightarrow \underset{\text{Butadien}}{CH_2=CH-CH=CH_2}.$$

---

[1]) Gazz. chim. 15, 485 (1895). Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 18, 2080 (1885).

[2]) Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 38, 1992 (1905).

[3]) Ann. chim. (4) 9, 466 (1867). Norton Noyes, Ann. 8, 362 (1886).

[4]) Annalen 127, 93—97 (1863).

Die Caventousche Entdeckung wurde durch Thiele[1]) genauer untersucht und berichtigt.

5. Ähnlich der Darstellung des Isoprens aus p-Kresol stellen die Elberfelder Farbenfabriken Butadien aus Phenol her:

$$\underset{\text{Phenol}}{C_6H_5(OH)} \xrightarrow[\text{Reduktion nach Sabatier}]{} \text{Adipinsäure} \rightarrow$$

$$\rightarrow \text{Amin der Adipinsäure} \rightarrow \text{Butadien}$$

6. Eine weitere Methode ist von C. Harries dem Natronkalkverfahren, welches beim Isopren auseinandergesetzt wurde, nachgebildet:

$$\underset{\text{Methyläthylketon}}{CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5} \xrightarrow{\text{Mit Natrium reduziert}} \underset{\text{sek. Butylalkohol}}{CH_3 \cdot CH(OH)-C_2H_5}$$

$$\xrightarrow{\text{Erhitzen mit } P_2O_5} \underset{\text{Butylen}}{CH_3-CH=CH-CH_3} \xrightarrow{+\text{Brom}}$$

$$\underset{\text{Butylendibromid}}{CH_3 \cdot CHBr-CHBrCH_3} \xrightarrow{\text{Natronkalkverfahren}}$$

$$\underset{\text{Butadien-Erythren}}{CH_2=CH-CH=CH_2}$$

Die Methode der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld (D. R. P. A. F. 29515 IV/12o, Gr. 1) besteht darin, daß man Zyklohexanol in ein auf etwa 600° erhitztes Eisenrohr eintropfen läßt. Die Zersetzung erfolgt momentan unter lebhafter Gasentwicklung. In der gekühlten Vorlage sammeln sich Wasser, Zyklohexen und Zyklohexanon, sowie wenig unverändertes Zyklohexanol. Die Gase werden ent-

[1]) Annalen d. Chemie 308, 339 (1899).

weder durch Brom fixiert oder direkt kondensiert. Sie enthalten Erythren in guter Ausbeute:

$$\text{Zyklohexanol } (C_6H_{11}OH) = H_2O + CH_2{=}CH_2 + CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \text{ (Butadien)}$$

Zyklohexanol Butadien

Die Methode der chemischen Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering, Berlin, D. R. P. A. 19598 IV/12o, besteht darin, daß man halogenwasserstoffabspaltende Mittel, namentlich Basen bei Abwesenheit von Alkohol, auf Dihalogenverbindungen des Butans einwirken läßt, welche die beiden Halogenatome in der Stellung 2, 3 enthalten:

$$H\,H_2C{-}CH(Br){-}CH(Br){-}CH_2\,H \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

2,3 Dibrombutan Butadien

Im Gegensatze zu Isopren ist Butadien ein Gas.

βγ-Dimethylbutadien.

$$CH_2{=}C(CH_3){-}C(CH_3){=}CH_2$$

1. Couturier[1]) erhitzt Pinakon $(CH_3)_2{-}C(OH){-}C(OH){-}(CH_3)_2$ (Tetramethyläthylenglykol) mit verdünnter Schwefelsäure und erhält βγ-Dimethylbutadien.

[1]) Bull. soc. chim. (3) 33, 454 (1880); Ann. Chim. (6) 26, 485 (1892). Mariuza, Journ. d. russ. chem. Gesellschaft 21, 435 (1889).

2. Kondakow[1]) leitet Chlorwasserstoffsäure in stark gekühltes Pinakon und erhält das Dichlorid des Pinakons. Durch Erhitzen im Einschlußrohre auf 150° C mit alkoholischem Kali entsteht das $\beta\gamma$-Dimethylbutadien.

3. C. Harries[2]) stellt das Monohydrochlorid des Pinakons $(CH_3)_2-C(OH)-C(OH)-(CH_3)_2HCl$ dar. Beim Destillieren desselben über mit Kohlensäure gesättigtem Natronkalk erhält man das $\beta\gamma$-Dimethylbutadien, eine Flüssigkeit vom Siedepunkte 71°.

4. Für die Technik kommt das von K. Meisenburg und K. Delbrück[3]) patentierte Verfahren in Betracht, nach dem man Pinakon über erhitztes Kaliumbisulfat leitet.

α-Phenyl-γ-Methyl-butadien.

$C_{11}H_{12}$

α-Phenyl-γ-Methyl-butadien stellt man nach Aug. Klages (Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 35, 2650 [1902]) dar durch Zersetzung von Benzylidenaceton mit Schwefelsäure:

$$C_6H_5-CH=CH-C\begin{matrix}CH_3\\OH\\CH_3\end{matrix} = H_2O + \underset{C_6H_5}{\underset{|}{CH}}=CH-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2$$

Benzylidenaceton — α-Phenyl-γ-Methylbutadien

α-Phenyl-γ-methyl-butadien ist eine Flüssigkeit, welche unter einem Druck von 32 mm bei 124° C siedet.

[1]) Journ. f. prakt. Chemie 62, 169 (1900).
[2]) Annalen d. Chemie 383, 183 (1911).
[3]) D. R. P. der Badischen Anilin- u. Sodafabrik 57466 IV, 12.

Ich glaube, man kann mit den Forschungsergebnissen der letzten Jahre auf diesem Gebiete zufrieden sein. Wir können heute Kautschuk aus Terpentinöl, aus Steinkohlenteer, aus Stärke, aus Alkohol, aus Azetylen und aus Petroleum darstellen.

Ich schließe mit den Worten Mephistos:

„Wie überraschend mich die junge Schöpfung freut!
Man säe nur, man erntet mit der Zeit.“

Die wichtigsten Patente und Patentanmeldungen

Verfahren zur Darstellung von Methylenazeton und seinen Homologen. (Von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. Deutsches Patent Nr. 242612, Kl. 12o, Gr. 19, vom 3. Juni 1910.) Es wurde gefunden, daß die nach bekannten Methoden z. B. aus Bromlävulinsäure und Brommethyllävulinsäure durch Abspaltung von Bromwasserstoff erhältliche β-Azetylakrylsäure und β-Methylazetylakrylsäure durch Destillation unter Atmosphärendruck oder durch Erhitzen mit Wasser im Autoklaven auf höhere Temperatur in Kohlensäure und Methylenazeton bzw. Methylenmethyläthylketon zerfallen, z. B.:

$$\underset{\beta\text{-Azethylakrylsäure}}{CH_3-CO-CH=CH-COOH} = \underset{\text{Methylenazeton}}{CH_3-CO-CH=CH_2} + CO_2.$$

Die so erhältlichen Methylenketone sollen zur Herstellung von pharmazeutischen Produkten oder anderen technisch wichtigen Körpern dienen.

Aus der bekannten Spaltung der Trichlorazetyltrichlorkrotonsäure in Kohlensäure und das entsprechende Keton (Berichte d. Deutschen chem. Gesellschaft **26**, 505. [1893]) war der Verlauf des vorliegenden Verfahrens nicht zu entnehmen.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß die Anhäufung von Halogenatomen in Karbonsäuren die Abspaltbarkeit von Kohlensäure begünstigt. Man konnte daher aus dem Verhalten der sechs Atome Chlor enthaltenden Trichlorazetyltrichlorkrotonsäure nicht folgern, daß auch die halogenfreie β-Azetylakrylsäure sich beim Erhitzen in entsprechender Weise spalten lassen würde, ganz abgesehen davon, daß aus dem chemischen Verhalten von Derivaten der Krotonsäure nicht ohne weiteres auf das Verhalten der Derivate der nächst niederen homologen Akrylsäure geschlossen werden konnte.

Die Trichlorazetyltrichlorkrotonsäure gehört zu jener Klasse von Säuren, die wie die Glutaconsäure und wie die Zyklohexenonkarbonsäuren von der Formel:

```
     \ /
      C
     / \
  >C     CH—COOH
   |     |
   CO    C
     \  //
      C
      |
```

die gemeinsame Atomgruppierung

$$—CO—C=C—C—COOH$$

besitzen, die diesen Säuren, obwohl α-Ketokarbonsäuren, Eigenschaften verleiht, durch welche sie sich in ihrem chemischen Verhalten in mehr als einer Beziehung den β-Ketokarbonsäuren eng an die Seite stellen (vgl. Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 38, 984—985 1905).

Daraus erklärt sich, daß z. B. Zyklohexenonkarbonsäuren von der angegebenen allgemeinen Formel beim Erwärmen äußerst leicht in Kohlensäure und Zyklohexenone zerfallen und es ist leicht begreiflich, daß auch die Trichlorazetyltrichlorkrotonsäure eine ganz analoge Spaltung durch Wärme erleidet.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei der β-Azetylakrylsäure und ihren Homologen. Die Stellung der Gruppe

```
—CO—C=C—
     |  |
```

gegen das Karboxyl ist hier eine andere als in den oben genannten Säuren, so daß sich unter keinen Umständen vorausbestimmen ließ, welchen Verlauf die Zersetzung der β-Azetylakrylsäure durch Wärme nehmen würde

Beispiele: 1. Darstellung von Methylenazeton aus β-Azetylakrylsäure. β-Azetylakrylsäure wird in einem mit Kühler verbundenen Kolben in gelindem Sieden erhalten, wobei Kohlensäure entweicht und Methylenazeton von 80—120° als farbloses dünnes Öl überdestilliert. Zur Reinigung wird das Destillat einer nochmaligen Destillation unterworfen. So dargestellt, stellt das Methylenazeton eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von äußerst stechendem Geruch dar, deren Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck bei 80° liegt.

2. Darstellung von Methylenmethyläthylketon aus β-Methylazetylakrylsäure. Ebenso wie β-Azetylakrylsäure verhält sich β-Methylazetylakrylsäure

$$CH_3-CO-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-COOH$$

beim langsamen Erhitzen unter Atmosphärendruck. Das Keton geht bei 90—130° als farbloses Öl von stechendem Geruch über, dessen Siedepunkt bei nochmaliger Destillation bei 96° liegt.

Ebenso bildet sich Methylenäthylmethylketon aus β-Methylazetylakrylsäure, wenn man letztere mit der mehrfachen Gewichtsmenge Wasser im Autoklaven auf 200° oder darüber erhitzt.

Die β-Methylazetylakrylsäure wird durch Abspalten von Bromwasserstoff aus Brommethyllävulinsäure erhalten

$$\left(CH_3-CO-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-COOH\right).$$

Letztere wird durch Bromieren von β-Methyllävulinsäure dargestellt, die nach bekannter Methode (Bischoff, Annalen d. Chemie **206**, 331) oder durch Verseifen des aus Methylenäthylmethylketon und Blausäure erhältlichen Nitrils

$$\left(CH_3-CO-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CN\right).$$

gewonnen wird.

Das Verfahren verläuft in analoger Weise bei Verwendung anderer Homologen der β-Azetylakrylsäure von der Formel $CH_3-CO-C(R)=CH-CO_2H$.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Methylenazeton und seinen Homologen von der allgemeinen Formel

$$CH_3-CO-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}=CH_2 \qquad \text{(R = Wasserstoff oder Alkyl)}$$

dadurch gekennzeichnet, daß man β-Azetylakrylsäure und β-Alkylazetylakrylsäure von der Formel $CH_3-CO-C(R)=CH-COOH$ für sich oder mit Wasser auf höhere Temperatur erhitzt.

Verfahren zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen mit zwei Doppelbindungen und einer dreifachen Bindung. (Von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. Deutsches Patent Nr. 241424, Kl. 12o, Gr. 19, vom 9. Oktober 1910.) Es wurde gefunden, daß neue Kohlenwasserstoffe von hoher Reaktionsfähigkeit entstehen, wenn man Glykole folgender Konstitution:

$$OH-\overset{R_1}{\underset{R}{>}}C-C\equiv C-C\overset{R_1}{\underset{R}{<}}-OH$$

mit wasserentziehenden Mitteln behandelt. Solche Glykole hat Jotsitch (Bull. de la soc. chim. de Paris (3), 30, 210) beschrieben. So entsteht beispielsweise aus dem Tetramethylderivat der folgenden Formel:

$$OH-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{>}}C-C\equiv C-C\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{<}}-OH$$

ein Kohlenwasserstoff von folgender Konstitution:

$$CH_2=\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}-C\equiv C-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2$$

der überaus lebhaft additionelle Verbindungen eingeht.

Die neuen Körper sollen zur Herstellung von pharmazeutischen Präparaten oder anderen technisch wichtigen Produkten verwendet werden.

Beispiele. 1. Man destilliert 142 Teile des Tetramethylglykols von folgender Konstitution

$$OH-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{>}}C-C\equiv C-C\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{<}}-OH$$

mit 50 Teilen Kaliumbisulfat bei gewöhnlichem Druck aus dem Ölbad (Temperatur 140—150°). Es geht ein Gemisch von Wasser und einem Kohlenwasserstoff über. Das Destillat scheidet sich in 2 Schichten, deren eine Wasser ist; man entfernt das Wasser, trocknet das rohe Destillat und fraktioniert im Vakuum. Als leicht bewegliches farbloses Öl geht bei 32° und 17 mm Druck der neue Kohlenwasserstoff von folgender Formel:

$$CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-C\equiv C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2$$

über. Zur Reinigung destilliert man ihn nochmals über metallischem Natrium.

2. Man destilliert 200 Teile Dimethyldiäthylglykol von der Formel

$$OH-\overset{CH_3}{\underset{C_2H_5}{>}}C-C\equiv C-C\overset{CH_3}{\underset{C_2H_5}{<}}-OH$$

(ein sehr gut krystallisierender, weißer Körper, vom Schmelzpunkt 53° und Siedepunkt 126° bei 20 mm) mit 50 Teilen wasserfreier Oxalsäure bei gewöhnlichem Druck aus dem Ölbad. Es geht ein Gemisch von Kohlenwasserstoff und Wasser über. Nach dem Trocknen und Fraktionieren des Kohlenwasserstoffes im Vakuum über Natrium destilliert der neue Kohlenwasserstoff

$$CH_3\cdot CH=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-C\equiv C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH\cdot CH_3$$

bei 71° unter einem Druck von 20,5 mm als wasserhelles Öl über.

An Stelle der in den Beispielen genannten Glykole mit einer dreifachen Bindung können analoge Glykole wie

$$\begin{array}{c} {CH_3 \atop C_3H_7}\!>C-OH \\ | \\ C \\ ||| \\ C \\ | \\ {CH_3 \atop C_3H_7}\!>C-OH \end{array} \qquad \begin{array}{c} {C_6H_5 \atop CH_3}\!>C-OH \\ | \\ C \\ ||| \\ C \\ | \\ {C_6H_5 \atop CH_3}\!>C-OH \end{array}$$

der gleichen Reaktion unterworfen und die erwähnten wasserabspaltenden Mittel durch andere ersetzt werden. Die Mengenverhältnisse der angewandten Reagentien sowie die angewandte Temperatur können in weiten Grenzen schwanken.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen mit zwei Doppelbindungen und einer dreifachen Bindung vom Typus

$$\underset{/\backslash}{C}=\underset{|}{C}-C\equiv C-\underset{|}{C}=\underset{/\backslash}{C}$$

darin bestehend, daß man Glykole von folgendem Typus

$$-\overset{OH}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-C\equiv C-\overset{OH}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-$$

mit wasserentziehenden Mitteln behandelt.

Verfahren zur Darstellung von Adipinsäurediamid und β-Alkyladipinsäurediamiden. (Von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. Deutsches Patent Nr. 241897, Kl. 12o, Gr. 16, vom 11. Januar 1911.) Bisher war es zur Darstellung von Säureamiden aus den Ammoniumsalzen organischer Säuren nötig, letztere unter Druck auf hohe Temperaturen zu erhitzen. Die klassische Methode von A. W. v. Hofmann besteht bekanntlich im Erhitzen der Ammoniumsalze unter Druck auf 230° (cf. Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 15, 977 1882), ebenso konnte man die Amide höherer Fettsäuren durch Erhitzen dieser Säuren mit Ammoniak unter Druck herstellen. Der bei diesen Operationen auftretende hohe Druck macht besonders beim Arbeiten im Großen kostspielige Apparaturen erforderlich.

Es wurde nun die wichtige Beobachtung gemacht, daß im Falle der Adipinsäure bzw. der β-Alkyladipinsäuren die nach der Gleichung:

$$\begin{array}{lcl} \text{COO}-\text{NH}_4 & & \text{CO}-\text{NH}_2 \\ | & & | \\ \text{CH}_2 & & \text{CH}_2 \\ | & & | \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} & = 2\text{H}_2\text{O} + & \text{R}-\text{CH} \\ | & & | \\ \text{CH}_2 & & \text{CH}_2 \\ | & & | \\ \text{CH}_2 & & \text{CH}_2 \\ | & & | \\ \text{COO}-\text{NH}_4 & & \text{CO}-\text{NH}_2 \end{array}$$

erfolgende Wasserabspaltung bereits so leicht verläuft, daß weder sehr starkes Erwärmen, noch Arbeiten unter Druck nötig ist, um die gewünschten Amide leicht und in vorzüglicher Ausbeute zu erhalten. Es genügt sogar durch die Säuren unter Erwärmen einen Ammoniakstrom zu leiten, bis die Wasserabspaltung aufhört. Die Temperatur kann dabei in ziemlich weiten Grenzen schwanken.

Diese Beobachtung war durchaus überraschend und in keiner Weise vorauszusehen. Denn einmal ist die Hofmannsche Amidbildung, wie Hofmann l. c. selbst ausdrücklich erwähnt, nur für einbasische Säuren in Übung gewesen, und es war daher sehr fraglich, ob sie für zweibasische Säuren ebenfalls Geltung haben könnte, zumal bei einem Versuche der trockenen Destillation von oxalsaurem Ammonium Dumas (Ann. chim. (2) 44, 132) eine Ausbeute von höchstens 5% Oxamid erhalten hatte. Andererseits mußte im vorliegenden Falle mit der Möglichkeit der Imidbildung gerechnet werden, welch letztere Komplikation bei der Oxalsäure ausgeschlossen war.

Beispiele: 1. In einem zweckmäßig mit Rührwerk versehenen Destillierkessel wird adipinsaures Ammonium unter Durchleiten eines langsamen Ammoniakstromes solange auf etwa 200° erhitzt, bis die Abspaltung von Wasser aufhört. Das Reaktionsprodukt bildet eine braune Schmelze, die beim Erkalten zu einer harten Masse erstarrt. Durch Umkristallisieren aus Wasser wird daraus reines Adipinsäureamid in einer Ausbeute von ca. 75% erhalten.

2. Durch β-Methyladipinsäure, die sich in einem mit Rührwerk versehenen Destillationskessel befindet, wird bei 165—170° solange ein Ammoniakstrom geleitet, als noch

Wasser abgespalten wird. Die Schnelligkeit des Ammoniakstromes wird zweckmäßig so reguliert, daß das zuströmende Ammoniak absorbiert wird. Aus der erkalteten und gepulverten Schmelze wird durch Umkristallisieren aus Wasser β-Methyladipinsäureamid in einer Ausbeute von 85% erhalten.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Adipinsäurediamid und β-Alkyladipinsäurediamiden, darin bestehend, daß man die freien Säuren oder ihre Ammoniumsalze im Ammoniakstrom erwärmt.

Verfahren zur Darstellung von Pinakon aus Aceton und Natrium. (Von der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. Deutsche Patentanmeldung B. 62679, Kl. 12o, vom 8. April 1911.) Es ist bekannt, daß Azeton bei der Behandlung mit Natrium Pinakon liefert, doch sind die Ausbeuten an letzterem hierbei außerordentlich gering (Thiele erhielt rund 12% der Theorie Pinakon, berechnet auf angewandtes Natrium; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 27, 455, 1899) und außerdem entstehen erhebliche Mengen an unverwertbaren Nebenprodukten.

Es wurde gefunden, daß man das Mehrfache an Ausbeute erhalten kann, wenn man eine solche Behandlung des Azetons mit Natrium in Gegenwart von Verdünnungsmitteln, die mit Natrium nicht reagieren, ausführt. Man erhält auf diese Weise lediglich Pinakon neben Isopropylalkohol, der quantitativ in Azeton zurückverwandelt und so dem Prozesse wieder zugeführt werden kann.

Beispiel: In einem mit einem langsam laufenden Rührer und einer Kühlschlange versehenen Gefäß wird ein Gemisch von 32 kg Azeton und 44 kg Äther mit 38 kg Natronlauge von 32° Bé unterschichtet und allmählich in nußgroßen Stücken unter Rühren 11,2 kg Natriummetall eingetragen, wobei die Temperatur der Masse auf etwa 13° zu halten ist. Entsprechend dem Natriumzusatz läßt man allmählich durch ein bis auf den Boden des Gefäßes reichendes Rohr im ganzen

66 l Wasser zufließen, so daß die Natronlauge stets die Konzentration von 32° Bé beibehält.

Nach beendeter Reduktion wird die Äther-Azetonschicht abgehoben und in der Kolonne fraktioniert.

Die Natronlauge kann auch höhere oder niedrigere Konzentrationen als die angegebene besitzen, ferner können auch Kalilauge oder geeignete konzentrierte Salzlösungen benutzt werden.

An Stelle von Äther kann man andere, mit Wasser und Alkalilauge nicht oder nur wenig mischbare und mit Natrium nicht reagierende Mittel, wie niedrig siedendes Ligroin usw., verwenden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Pinakon aus Azeton und Natrium, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart von Verdünnungsmitteln, die mit Natrium nicht reagieren, arbeitet.

Verfahren zur Darstellung von Schwefligsäureverbindungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe. (Von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Deutsche Patentanmeldung B. 59862, Kl. 12o, Gr. 2, vom 18. August 1910.) Es wurde gefunden, daß die Kohlenwasserstoffe mit zwei konjugierten Doppelbindungen von der allgemeinen Formel:

$$\frac{R}{R}\!\!>C = CR - CR = C\!\!<\!\frac{R}{R}$$

(worin R Wasserstoff oder Alkyl oder Aryl bedeutet) mit schwefliger Säure neue Verbindungen eingehen. Man erhält diese Verbindungen beim Behandeln der Kohlenwasserstoffe mit schwefliger Säure oder deren Lösungen oder mit schwefliger Säure entwickelnden Mitteln. Die Kohlenwasserstoffe können in flüssigem oder in gasförmigem Zustand oder in Verdünnung mit geeigneten Mitteln zur Anwendung kommen. Die erhaltenen Verbindungen sind farblos; wenn wenig schweflige Säure verwendet wird, sind sie teilweise in Wasser löslich; der lösliche Teil ist aus Wasser kristallisierbar oder aussalzbar; wenn viel schweflige Säure verwendet wird und die Reaktionsdauer genügend lang ist, erhält man Produkte,

welche in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln völlig unlöslich sind. Die Verbindungen besitzen die unerwartete Eigenschaft, daß sie beim Erhitzen in schweflige Säure und den Ausgangskohlenwasserstoff zerfallen; sie bieten dadurch ein vorzügliches Mittel, um aus Rohgemischen die betreffenden Kohlenwasserstoffe in reiner Form abzuscheiden.

Beispiele: 1. In 2,3-Dimethyl-1,3-butadien wird gasförmige schweflige Säure unter Kühlung bis zur Sättigung eingeleitet und die Masse einige Zeit sich selbst überlassen. Sie erstarrt zu einem festen weißen Körper, welcher im Bruch sehr ähnlich wie Meerschaum aussieht.

2. 2,3-Dimethyl-1,3-butadien wird mit etwas mehr als 1 Mol. schwefliger Säure in wäßriger Lösung im Schüttelapparat geschüttelt, bis der Kohlenwasserstoff völlig in eine weiße flockige Masse übergegangen ist. Diese wird abgesaugt, mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Das Produkt ist in Wasser unlöslich. Unterbricht man jedoch die Operation des Schüttelns nach kurzer Zeit, trennt vom unangegriffenen Kohlenwasserstoff und dampft die wäßrige Lösung mit dem Niederschlag auf ein kleines Volumen ein, so kristallisieren aus dem Filtrat lange Nadeln einer wasserlöslichen Verbindung von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien mit schwefliger Säure.

3. Rohes Isopren, wie es z. B. durch Destillation von Terpentinöl durch glühende Röhren oder durch trockene Destillation von Kautschuk neben überwiegenden Mengen von fremden Kohlenwasserstoffen erhalten wird, wird mit wäßriger, schwefliger Säure einige Zeit geschüttelt. Die Schwefligsäureverbindung des Isoprens scheidet sich in Form weißer Flocken ab und kann durch Abnutschen von den Verunreinigungen getrennt werden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Schwefligsäureverbindungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe, darin bestehend, daß man auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen schweflige Säure einwirken läßt.

Verfahren zur Reinigung von Rohisopren. (Von der Chemischen Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering.) Deutsche Patentanmeldung C. 20458, Kl. 12o. Die Überführung von Isopren in Kautschuk oder kautschukähnliche Substanzen wird durch beigemengte Verunreinigungen erschwert bzw. verhindert. Es ist daher die Isolierung des reinen Isoprens von technischer Wichtigkeit.

Nach der vorliegenden Erfindung kann man das Rohisopren nach folgendem Kombinationsverfahren in sehr vorteilhafter Weise reinigen. Man behandelt zunächst das Rohisopren, das man gegebenenfalls in einem indifferenten Lösungsmittel auflöst, mit Halogenwasserstoffsäuren. Dabei wird das Isopren in bekannter Weise in eine Dihalogenverbindung übergeführt, während die beigemengten Amylene (hauptsächlich Trimethyläthylen) und andere einfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe nur 1 Molekül Halogenwasserstoff addieren und eventuell vorhandene gesättigte Begleiter des Isoprens unverändert bleiben. Bei nachheriger Destillation gehen letztere zunächst über, dann die Additionsprodukte der Amylene und ihre Analogen und schließlich die Dihalogenverbindungen des Isopentans, die aus dem Isopren stammen. Letztere trennt man durch fraktionierte Destillation, am besten im Vakuum. Hierauf werden die Dihalogenverbindungen mit halogenwasserstoffabspaltenden Mitteln, wie z. B. Alkalien, Pyridin, Anilin, Chinolin usw. zweckmäßig unter Ausschluß von Alkohol, behandelt. Nach kurzer Zeit ist die Zerlegung durchgeführt. Man destilliert das völlig reine Isopren unter Kühlung über.

Die Behandlung des Rohisoprens mit Halogenwasserstoffsäure hat vor der bekannten Behandlung mit Brom (Chemisches Zentralblatt I, 500 1899) den Vorteil, daß die entstehenden Produkte, die sich von denjenigen der Bromanlagerungsprodukte unterscheiden, sich durch fraktionierte Destillation leichter trennen lassen, da die Siedepunkte weiter auseinanderliegen.

Beispiele: 1. 100 kg rohes, bei 30—40° siedendes Isopren, dem man vorteilhaft 10 kg gewöhnlichen Äthers zugemischt hat, werden mit gasförmigem Chlorwasserstoff unter 0° gesättigt. Das Produkt wird darauf destilliert. Nach einem Vorlauf erfolgt zwischen 80° und 90° der Übergang der

Monohydrochloride der begleitenden Amylene. Dann steigt die Temperatur rasch auf 140°, und bei 143—147° geht dann das Halogenadditionsprodukt des Isoprens über. Es wird mit rohem Chinolin auf etwa 170—180° erhitzt, wobei reines Isopren übergeht.

2. Man läßt auf 20 kg rohes Isopren, welchem 10 g wässriger Bromwasserstoffsäure zugegeben sind, unter 0° gasförmigen Bromwasserstoff unter Rühren einwirken und steigert dabei die Temperatur allmählich auf 10—12°. Das abgetrennte, gewaschene und getrocknete Öl wird destilliert; zunächst gehen die Amylenmonohydrobromide bis 120° und nachher im Vakuum das Isodibrompentan über, das unter 8 mm Druck bei 65—67°, unter 20 mm Druck bei 80—83° siedet. Man erhitzt es nachher mit 50 kg trocknem, fein gepulvertem Natron unter Rückfluß. Dabei gehen die Isoprendämpfe durch den Kühler hindurch und werden nachher durch starke Kühlung kondensiert, während die Bromiddämpfe auf das Alkali zurückfließen.

Patentanspruch: Verfahren zur Reinigung von Rohisopren, dadurch gekennzeichnet, daß man es mit Halogenwasserstoffsäuren behandelt, die erhaltenen Produkte durch fraktionierte Destillation trennt und die Dihalogenwasserstoffverbindungen des Isoprens in Isopren überführt.

Verfahren zur Herstellung eines zu einem kautschukähnlichen Produkt polymerisierbaren Kohlenwasserstoffes. (Von Arthur Heinemann, London. Deutsche Patentanmeldung H. 44823, Kl. 12o, vom 1. Oktober 1908). Vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Herstellung eines Kohlenwasserstoffes aus Äthylen, Azetylen und Methylchlorid, der durch Polymerisation ein kautschukähnliches Produkt liefert. Es ist zwar bekannt, daß Azetylen und Äthylen in der Rotglut ein Divinyl (C_4H_6) liefern (vgl. Meyer-Jakobson, Lehrbuch der organischen Chemie I, 884, 1907), doch handelt es sich hier um die Her-

stellung eines Methyldivinyls (C_5H_8), das bisher auf diesem Wege noch nicht erhalten wurde.

Zur Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes werden Azetylen, Äthylen und Methylchlorid im gleichen Volumenverhältnis durch ein auf beginnende Rotglut erhitztes Rohr geschickt, wobei unter Abscheidung von Salzsäure ein Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung C_5H_8 entsteht. Der neue Körper ist eine leicht bewegliche, wasserklare, stark lichtbrechende Flüssigkeit von schwachem, zitronenartigen Geruch, deren Siedepunkt bei etwa 34° liegt und deren spezifisches Gewicht bei 12° C 0,674 ist. Die Ausbeute beträgt etwa 30% der Theorie.

Da dieser Kohlenwasserstoff entsprechend der Art seiner Herstellung zwei Doppelbindungen enthält, so kann er leicht polymerisiert werden. Dies erfolgt in bekannter Weise durch Erhitzen im geschlossenen Rohre mit oder ohne Hinzufügen von sauren, alkalischen oder neutralen Beschleunigungsmitteln. Die Temperatur wird vorzugsweise auf 100—150° C während drei Tagen gehalten, doch bewirken auch höhere wie niedrigere Temperaturen auf kürzere oder längere Zeit als drei Tage eine Polymerisation.

Nach beendeter Polymerisation ist die gebildete kautschukartige Masse in Lösung in dem nicht veränderten oder nur zu einem Öl polymerisierten Teil des Kohlenwasserstoffes und kann durch Abdestillieren des flüssigen Kohlenwasserstoffes oder durch für natürlichen Kautschuk bekannte Ausfällung gewonnen werden.

B e i s p i e l: 50 l Azetylen, 50 l Äthylen und 50 l Methylchlorid werden gut getrocknet und aus den entsprechenden Glasbehältern, im gleichen Volumenverhältnis gemischt, durch ein auf dunkle Rotglut erhitztes Rohr innerhalb 4—5 Stunden geschickt. Um eine gleichmäßige Temperatur zu erhalten, ist es vorteilhaft, das Umsetzungsrohr mit einem guten Wärmeleiter, wie z. B. Silber, in Form von Drahtnetzen oder dergleichen zu beschicken. Wie bereits angegeben, beträgt die Ausbeute an dem neuen Produkt etwa 30% der Theorie, da derartige pyrogene Umsetzungen selten quantitativ verlaufen. Neben der sich naturgemäß bildenden freien Salzsäure entstehen als Nebenprodukte hauptsächlich Divinyl und durch

Polymerisation des Azetylens Benzol. Ferner nimmt auch nicht die gesamte Menge des aufgewandten Methylchlorids und Äthylens an der Zersetzung teil. Beim Austritt dieser Produkte aus dem Zersetzungsrohr wird zunächst die Salzsäure an Alkali gebunden, und die anderen noch gasförmigen Produkte werden durch Kühlung verflüssigt. Der so neu gebildete Kohlenwasserstoff enthält dann in sich gelöst etwas Divinyl-Methylchlorid, Benzol und vielleicht Azetylen und Äthylen, von denen er durch Destillation gereinigt wird.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines zu einem kautschukähnlichen Produkt polymerisierbaren Kohlenwasserstoffes, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch von Azetylen, Äthylen und Methylchlorid durch ein auf beginnende Rotglut erhitztes Rohr geleitet wird.

Verfahren zur Darstellung von Isopren. (Von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Elberfeld. Deutsche Patentanmeldung F. 29571, Kl. 12o, vom 21. März 1910.) Es wurde gefunden, daß der nach dem Verfahren der Anmeldung F. 29572, Kl. 12o erhältliche Olefinalkohol, Isopropenylmethylcarbinol der Formel

$$CH_3-CH(OH)-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2$$

beim Behandeln mit wasserentziehenden Agentien, wie Kaliumbisulfat, Mineralsäuren, Chlorzink, wasserfreier Oxalsäure usw. Wasser abspaltet und in das technisch wertvolle Isopren von der Formel:

$$CH_2=CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2$$

übergeht. Derselbe Kohlenwasserstoff wird auch erhalten, wenn man das Hydroxyl des erwähnten Olefinalkohols zunächst durch Halogen ersetzt und die so erhältlichen Halogen-

produkte mit halogenwasserstoffabspaltenden Mitteln, wie Chinolin, alkoholischem Alkali usw. behandelt.

Von Olefinalkoholen mit der Atomgruppierung

$$-C=C-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-$$

sind bis jetzt nur wenige Repräsentanten bekannt geworden (vgl. Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 3350; **39**, 1603, 1604; Journ. der russ. chem. Ges. **16**, 319; **17**, 296). Wie dieselben gegen direkt wasserabspaltende Agentien sich verhalten, ist nicht bekannt; bekannt ist nur aus den Arbeiten von Jean Reif (Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 1603), daß die dem Olefinalkohol

$$CH_3-OH=CH-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-C_2H_5$$

entsprechende Chlorverbindung

$$CH_3-CH=CH-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-C_2H_5$$

beim Erhitzen mit methylalkoholischem Kali nicht Chlorwasserstoff abspaltet, sondern daß das Chlor hierbei durch Methoxyl ersetzt wird. Hieraus mußte man schließen, daß bei dem vorliegenden Verfahren ähnlich z. B. wie bei den α-Halogenkarbonsäuren, Abspaltung von Halogenwasserstoff nicht erfolgt wegen der dem Halogenatom benachbarten negative Atomgruppe. Nun ist es eine bekannte Tatsache, daß in solchen Fällen auch den Halogenverbindungen entsprechenden Oxyverbindungen z. B. den α-Oxykarbonsäuren Wasser sich in der Regel nicht entziehen läßt.

Es war daher überraschend, daß beim Isopropenylmethylkarbinol

$$CH_2=C(CH_3)-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

auch die direkte Wasserabspaltung sich leicht bewirken läßt.

Beispiele: 1. Umwandlung von Isopropenylmethylkarbinol $CH_3-CH(OH)-C(CH_3)=CH_2$ in Isopren. 1 Teil Isopropenylmethylkarbinol wird mit 10 Teilen wasserfreier Oxalsäure im

Ölbad langsam auf 130—150° erhitzt, die entweichenden Isoprendämpfe in einem geeigneten, mit Eis beschickten Kühlapparat aufgefangen und durch fraktionierte Destillation gereinigt.

2. Isopropenylmethylkarbinol wird dampfförmig über auf 130—150° erhitztes, in einem geeigneten Apparate befindliches Kaliumbisulfat oder über „gewaschene Tonerde" geleitet und das dabei erhaltene Isopren, wie in Beispiel 1 angegeben, kondensiert und gereinigt.

3. In 1 Teil Isopropenylmethylkarbinol werden unter Abkühlen und Rühren nach und nach 2,5 Teile fein zerriebenes Phosphorpentachlorid eingetragen. Das abgeschiedene bräunliche Öl wird darauf in überschüssige mit Eis gekühlte Sodalösung gegossen, das nach dem Zerstören des Phosphoroxychlorids ungelöst bleibende schwere Öl mit alkoholischem Alkali am Rückflußkühler erhitzt und das dabei entweichende Isopren in einer durch Eis gekühlten Vorlage kondensiert und durch fraktionierte Destillation gereinigt.

Das Verfahren verläuft in analoger Weise bei Verwendung anderer wasserentziehender bzw. halogenwasserstoffbindender Mittel.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Isopren, dadurch gekennzeichnet, daß man Isopropenylmethylkarbinol mit wasserabspaltenden Mitteln behandelt oder den genannten Alkohol in die entsprechenden Halogenide überführt und diese mit halogenwasserstoffabspaltenden Mitteln behandelt.

Verfahren zur Darstellung von Isopren. (Von Dr. Carl Harries in Kiel, Bismarckallee 12. Deutsche Patentanmeldung H. 51405, Kl. 12o, vom 2. August 1910). W. Ipatieff (Journal für prakt. Chemie 53, 149 und 55 1) hat angegeben, daß Amylenbromid $(CH_3)_2:CBr—CHBr\cdot CH_3$ beim Erhitzen mit alkoholischem Kali Bromwasserstoff abspaltet und Dimethylallylen $(CH_3)_2C{=}C{=}CH_2$ vom Siedepunkt 39—40° liefert. Wenn man dieses Dimethylallylen dann wieder mit Brom-

wasserstoff behandelt, so lagert sich letzteres in anderer Weise an das Allylen an, und es entsteht das Bibromid $(CH_3)_2CBr—CH_2—CH_2Br$; dieses soll dann mit alkoholischem Kali in geringer Ausbeute Isopren vom Siedepunkt 33—40° entstehen lassen. Er benutzt hierbei Temperaturen, die jedenfalls 200° nicht übersteigen. Diese Angaben von Ipatieff haben sich bei der Nachprüfung bestätigt, nur hat ein Vergleich mit einem auf anderem synthetischen Wege dargestellten Isopren ergeben, daß das „Isopren Ipatieff" nicht einheitlich ist, sondern aus einem Gemisch von $^1/_3$—$^1/_2$ Isopren und $^2/_3$—$^1/_2$ Dimethylallylen besteht. Es besitzt nämlich einen Brechungswinkel von 53° 35′—55° 40′ wie natürliches Isopren (aus Kautschuk destilliert), während reines Isopren einen solchen von 51° 5′ bei derselben Temperatur anzeigt. Nun hat sich der ganz neue technische Effekt herausgestellt, daß man aus Dihalogeniden bzw. Halogenhydrinen des Isopentans in einer Operation unter fast vollständiger Umgehung der Bildung des Dimethylallylens zum Isopren gelangen kann, wenn man diese Körper auf 400 bis 600° erhitzte, trockene basische Oxyde oder Oxydhydrate, wie z. B. Natronkalk, getrocknetes Kalziumhydroxyd-Magnesia einwirken läßt. Die beste Temperatur zu dieser Reaktion liegt bei zirka 600°, indessen ist der Temperaturbereich sehr weit, man kann noch erheblich höher oder niedriger gehen. Das Merkwürde und Neue ist nun hierbei, daß die Dihalogenide oder Halogenhydrine bei den höheren Temperaturen in anderer Weise Halogenwasserstoff bzw. das Wasser abspalten als bei niederer Temperatur; außerdem gelingt es so viel leichter, halogenfreie Endprodukte zu erzielen, welcher Effekt nach dem Ipatieffschen Verfahren sehr schwierig zu erreichen ist. Es wäre nicht unmöglich, daß die eigentümliche Wirkung auf die Anwendung von gekörnten trockenen Basen zurückzuführen ist, welche darüber geleitete Stoffe zuerst katalytisch bei den hohen Temperaturen zersetzen und dann erst die abgespaltene Halogenwasserstoffsäure binden. Das so gewonnene Isopren besitzt einen Brechungswinkel von 52° 15′—52° 50′ und liefert reichlich Kautschuk. Um die Allgemeinheit der Reaktion zu zeigen, seien die Körper im einzelnen aufgeführt, die bei diesem Verfahren Isopren

ergeben haben: Amylendichlorid $(CH_3)_2CCl \cdot CHCl \cdot CH_3$, Amylendibromid $(CH_3)_2CBr \cdot CHBr \cdot CH_3$, Amylenchlorhydrin $(CH_3)_2C(OH) \cdot CHCl \cdot CH_3$, ebenso das entsprechende Bromhydrin, alles Substanzen, welche sich vom Amylen $(CH_3)_2C{=}CH \cdot CH_3$ ableiten. Weiter die Dibromide, welche man erhält, wenn man Isoamylbromid bei Gegenwart von Eisenpulver bromiert. Das Produkt ist augenscheinlich ein Gemenge verschiedener Bromide des Isopentans, es kann aber ohne weitere Reinigung Verwendung finden. Schon bei Versuchen im kleinen Maßstabe ergeben die Bromide Ausbeuten von 50—70% der Theorie und die Chloride solche von 30—40% der Theorie.

Beispiele: 1. 1 kg Amylenbromid oder Chlorid werden auf 500 bis 1000 g Natronkalk oder gebrannten Kalk, der auf zirka 600° erhitzt worden ist, tropfen gelassen. Derselbe befindet sich in einem Metallgefäß geeigneter Form, oder man breitet den basischen Zuschlag in Röhren aus und destilliert den Halogenkörper hindurch, während die Röhren gleichzeitig auf ca. 600° erhitzt werden. Das Destillat ist leicht zu rektifizieren.

2. Das Gemisch von Bromiden, welche bei der Bromierung des Isoamylbromids entstehen, läßt man am besten auf den erhitzten Natronkalk tropfen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Isopren, aus Dihalogeniden oder Halogenhydrinen des Isopentans der allgemeinen Formel $C_5H_{10}Hlg_2$ bzw. $C_5H_{10}Hlg(OH)$, mit Ausnahme des Chlordimethyläthylkarbinols, dadurch gekennnzeichnet, daß diese Stoffe mit basischen Oxyden oder Hydroxyden auf Temperaturen oberhalb 200° erhitzt werden.

Verfahren zur Darstellung von Isopren. (Von Dr. Carl Harries, Kiel, Bismarckallee 12. Deutsche Patentanmeldung H. 52550, Kl. 12o, vom 4. November 1910.) In der früheren Anmeldung

H. 51405, Kl. 12o, ist gezeigt worden, daß man das Verfahren von W. Ipatieff zur Darstellung von Isopren sehr vereinfachen kann, indem man das Dihalogenid über erhitzten Natronkalk oder ähnliche Oxyde bei Temperaturen von 500—600° leitet. Bei höherer Temperatur wird die Abspaltung des Halogenwasserstoffes mehr in dem Sinne der Bildung von Isopren wie von Dimethylallylen gelenkt. Nun hat sich aber herausgestellt, daß in einigen Fällen die Anwendung von fixen Alkalien bei der hohen Temperatur einen Reduktionsprozeß derart hervorruft, daß z. B. aus Amylendibromid Amylen zurückgebildet wird.

$$(CH_3)_2\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}\cdot CH_3(CH_3)_2C=CH\cdot CH_3$$

Hierdurch wird natürlich die Ausbeute an Isopren beeinträchtigt. Um dies zu vermeiden, können mit Erfolg an Stelle der Basen oder Metalloxyde deren Karbonate oder ihre Salze mit organischen Säuren benutzt werden, oder aber man leitet gleichzeitig mit dem Dihalogenid oder Halogenhydrin einen Strom von Kohlendioxyd hindurch, oder setzt diesen Stoffen organische Säuren wie Oxalsäure oder Essigsäure hinzu und destilliert über die Basen der Metalloxyde. Die beste Temperatur für die Reaktion ist ca. 600°, sie liegt aber in weiten Grenzen weit unter und über 600°. Bei diesen Reaktionen bilden sich zum Teil auch in erster Phase die Monohalogenide, die dann aber bei Anwendung von überschüssigen Karbonaten usw. nochmals ein Molekül Halogenwasserstoff abspalten und in Isopren übergehen. Aus dem Reaktionsprodukte kann man nach dem Abdestillieren der Isoprenfraktion solche ungesättigte Halogenisopentene darstellen, aus welchen man durch nochmaliges Überleiten über die erhitzten Karbonate usw. Isopren gewinnen kann. Von Halogenhydrinen und Dihalogeniden des Isopentans wurden bisher folgende Vertreter untersucht:

Isoamylenchlorid $(CH_3)_2CCl\cdot HCCl\cdot CH_3$.
Isoamylenbromid $(CH_3)_2CBr\cdot CHBrCH_3$.
Isoamylenchlorhydrin $(CH_3)_2COH\cdot CHCl\cdot CH_3$.

Die Bromide, welche durch Bromieren von Isoamylbromid entstehen und ein Gemenge von mehreren Bromiden sind,

1,4-Dibrom-2-Methylbutan $CH_2Br \cdot CH \cdot - CH_2 - CH_2Br$, erhalten durch Behandlung von dem Glykol

$$\begin{array}{l} OH \cdot CH_2 \cdot CH - CH_2 - CH_2OH \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\; CH_3 \end{array}$$

mit Bromwasserstoffsäure.

Dichlorisopentan

$$\begin{array}{l} Cl \cdot CH_2 \cdot CCl \cdot CH_2 \cdot CH_3 \\ \qquad\qquad\; | \\ \qquad\quad\;\; CH_3 \end{array}$$

aus

$$\begin{array}{l} ClCH_2 \cdot COH \cdot CH_2 \cdot CH_3, \\ \qquad\quad\;\; | \\ \qquad\quad CH_3 \end{array}$$

durch Umsetzen mit Chlorwasserstoff erhalten.

1-Chlor-2-Oxy-2-Methylbutan

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \cdot COH \cdot CH_2 \cdot CH_3 \\ \qquad\qquad\; | \\ \qquad\quad\;\; CH_3 \end{array}$$

von Tiffenau früher dargestellt. Es ist damit gezeigt worden, daß es ganz gleichgültig ist, in welcher Stellung sich die Halogenatome im Isopentan befinden.

Beispiele: 1. Als einfachstes Mittel zur Abspaltung hat sich der Natronkalk erwiesen, der in folgender Weise vorbereitet wird. Er wird zunächst in Metallgefäßen durch Erhitzen möglichst stark getrocknet, sodann wird Kohlendioxyd so lange eingeleitet, bis die Sättigung möglichst erfolgt ist. Zur Ausführung der Reaktion schließt man den Deckel, erhitzt auf ca. 600° und läßt das Amylenbromid auf den Boden des Gefäßes dergestalt eintropfen, daß die Dämpfe durch die darüberliegenden Schichten steigen müssen. Damit keine Verstopfung bei der Operation durch Zusammenbacken des Kalziumbromids eintritt, kann man durch Drahtnetze, auf denen der Natronkalk ausgebreitet liegt, ständig Gassen halten. Diese Drahtnetze dürfen natürlich nicht aus oxydierbarem Metall bestehen; sie scheinen außerdem die Reaktion katalytisch zu befördern. Auf ein Kilogramm Amylenbromid verbraucht man ca. 500—1000 g Natronkalk oder gebrannten Kalk, und man erhält etwa 60—75% der Theorie an rektifiziertem Isopren.

2. Zur Abspaltung mit Salzen organischer Säuren trocknet man Kalziumoxalat oder Kalziumazetat oder die entsprechenden Natriumsalze oder deren Gemenge ebenfalls stark und führt die Operation im übrigen in der gleichen Weise aus. Bei Anwendung von Azetaten ist das erhaltene Isopren durch Essigsäure und etwas Azeton verunreinigt, welches man aber leicht durch Schütteln mit Wasser davon abtrennen kann. Auf 1 kg Amylenbromid sind 800—1200 g Kalziumoxalat oder 600—1000 g Natriumazetat erforderlich.

3. 500 g Amylenbromid werden mit ca. 50—60 g wasserfreier Ölsäure vermischt und aus einem Destillationskolben in den mit gebranntem Kalk — Natronkalk oder einem anderen basischen Mittel — beschickten, auf ca. 600° erhitzten Gefäß hineindestilliert. Hierbei zerfällt wahrscheinlich ein Teil der Oxalsäure zu Kohlendioxyd, wodurch die reduzierende Wirkung der basischen Oxyde herabgesetzt wird; denn die Ausbeute an Isopren ist erheblich besser als nach dem älteren Verfahren, auch besitzt es einen besseren Brechungsindex.

4. 500 g 1-Chlor-2-oxy-2-methylbutan werden mit ca. 50—60 g wasserfreier Oxalsäure in einem Destillationskolben erhitzt und die Dämpfe direkt über das auf ca. 600° erhitzte basische Oxyd, Natronkalk oder gebrannten Kalk, geleitet. In diesem Falle geht ein Teil 1-Chlor-2-oxy-2-methylbutan unverändert hindurch und kann nach dem Abdestillieren des Isoprens zurückgewonnen und abermals durch den Apparat hindurchgeschickt werden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Isopren, darin bestehend, daß vom Isopentan abgeleitete Halogenhydrine oder Dihalogenide dampfförmig über Karbonate oder Salze organischer Säuren bei höheren Temperaturen geleitet werden, oder indem man gleichzeitig mit den Halogenhydrinen oder Dihalogeniden Kohlenoxyd oder organische Säuren über basische Oxyde oder Hydroxyde leitet.

Verfahren zur Herstellung von Isopren. (Von Dr. Hermann Charles Woltereck, London. Deutsche Patentanmeldung W. 36133, Kl. 12o, vom 26. November 1910 [Prior. Großbrit. vom 30. November 1909 anerk.]) Tilden erhielt Isopren dadurch, daß er die Dämpfe von Terpentin durch eine auf kaum dunkle Rotglut erhitzte eiserne Röhre leitete und das gebildete Isopren von der kondensierten Flüssigkeit durch wiederholte fraktionierte Destillation trennte.

Aus 4 l Rohmaterial erhielt er nur 250 ccm Isopren und diese Ausbeute war für praktische Zwecke zu gering.

Anmelder hat gefunden, daß eine bedeutend höhere Ausbeute erhalten werden kann, wenn man die benutzte eiserne Reaktionsröhre mit einem Kontaktmaterial, beispielsweise aufgerolltes Eisengewebe, durchlöcherte Scheiben od. dgl. anfüllt, um den durchtretenden Dämpfen Gelegenheit zur höchst innigen Berührung mit dem Kontaktmaterial zu geben, und wenn man die Reaktionstemperatur so regelt, daß sie nicht 550° C übersteigt.

Eine weitere Erhöhung der Ausbeute kann man dadurch erzielen, daß man die Dämpfe von Terpentin mit einem indifferenten Gase, beispielsweise Stickstoff mischt.

Die den Apparat verlassenden Gase oder Dämpfe werden in geeigneter Weise kondensiert und alsdann einer fraktionierten Destillation unterworfen, wobei die zwischen 35 und 45° C übergehende Fraktion das Isopren enthält.

Die hauptsächlichsten Nebenprodukte bestehen aus Benzol und brennbarem Gas.

Die Erfindung beschränkt sich nicht auf die Verwendung einer Reaktionstemperatur bis zu 550°, da man auch bei 600° noch gute Resultate erhält, wenn man die Dämpfe mit einer genügenden Menge indifferenter Gase verdünnt; man kann selbst die Temperatur noch höher steigern, wenn man die Verdünnung mit indifferenten Gasen entsprechend vermehrt.

Beispiel: 500 g amerikanisches Terpentinöl werden in einem Kolben in einem Ölbade auf 145° C erhitzt und Stickstoff wird gleichzeitig durch das Terpentinöl, und zwar mit einer Geschwindigkeit von etwa 40 l per Stunde hindurchgeleitet.

Die entstehenden Dämpfe werden durch ein ungefähr 45 cm langes Eisenrohr geführt, welches mit einer Anzahl Rollen von feinem Eisendrahtnetz gefüllt ist und in einem Verbrennungsofen so hoch erhitzt wird, daß die Temperatur im Innern des Rohres etwa 575° C beträgt.

Die aus dem Rohre austretenden Dämpfe werden dreimal fraktioniert und zuletzt mit Eis kondensiert.

Bei der Untersuchung zeigte sich, daß das erste Kondensationsgefäß nach 4 Stunden etwa 20 g noch unverändertes Terpentinöl gemischt mit anderen Kohlenwasserstoffen enthielt.

Das zweite Kondensationsgefäß enthielt ungefähr 100 g Benzol und Kohlenwasserstoffe von annähernd gleichem Siedepunkt, wogegen das dritte Kondensationsgefäß 80 g Isopren enthielt, dem noch 10 % andere Kohlenwasserstoffe (Trimethyläthylen) beigemengt waren, die jedoch einer Weiterverarbeitung auf Kautschuk nicht hindernd im Wege stehen.

Ein Gemisch von flüchtigen Kohlenwasserstoffen entwich aus dem letzten Kondensationsgefäß als brennbares Gas, dessen Zusammensetzung noch nicht untersucht wurde.

Die Gesamtmenge Terpentinöl, welche die eiserne Röhre passierte, betrug 240 g.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Isopren durch Durchleiten von Terpentinöldämpfen durch eine erhitzte eiserne Röhre, dadurch gekennzeichnet, daß man die Dämpfe mit indifferenten Gasen, wie Stickstoff od. dgl., vermischt in höchst innige Berührung mit dem erhitzten Eisen bringt, indem man die Röhre beispielsweise mit aufgerolltem Eisengewebe oder durchlochten Scheiben anfüllt und die Reaktionstemperatur bei etwa 550—600° C aufrecht erhält.

Verfahren zur Darstellung von Isopren und Erythren. (Von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Elberfeld. Deutsche Patentanmeldung F. 31662, Kl. 12o, Gr. 1, vom 20. Januar 1911.) Aus den Untersuchungen Eulers ist bekannt, daß β-Methylpyrrolidin durch sukzessiven Abbau nach der Methode von A. W. Hofmann Isopren liefert.

Es wurde nun gefunden, daß in ähnlicher Weise sich auch α-β-Dimethyltrimethylenimin und α-Methyltrimethylenimin

$$CH_3-CH-\left\langle\begin{matrix}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}\\ CH_2\end{matrix}\right\rangle NH \quad \text{und} \quad NH_2\left\langle\begin{matrix}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}\\ CH_2\end{matrix}\right\rangle NH$$

zu Isopren, bzw. Erythren abbauen lassen z. B.

I

$$CH_3-CH\left\langle\begin{matrix}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}\\ CH_2\end{matrix}\right\rangle N\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\\ OH\end{matrix} = CH_2=\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}-N\left\langle\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\right. + H_2O$$

α-β-Dimethyltrimethylen-ammoniumhydroxyd — *α-β-Dimethylallyldimethylamin*

II

$$CH_2=\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}-N\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\\ CH_3\\ OH\end{matrix}$$

α-β-Dimethylallyltrimethylammoniumhydroxyd

$$= CH_2=\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-CH=CH_2 + N(CH_3)_3 + H_2O$$

Isopren

Dieser Befund zeigt, daß die Hofmannsche Abbaumethode sich nicht allein auf 6- und 5-gliedrige, sondern, was bisher noch nicht bekannt war und sich nicht ohne weiteres voraussehen ließ, auch auf 4-gliedrige zyklische Basen anwenden läßt.

Besonders überraschend dabei ist, daß die Aufspaltung der Trimethyleniminbasen mit ganz ungewöhnlicher Leichtigkeit erfolgt.

Während der Abbau des β-Methylpyrrolidins nach Euler ein eindeutiger Vorgang ist, ist im vorliegenden Fall nach

der Abbauphase I die Bildung von drei von einander verschiedenen ungesättigten Basen möglich:

1

$$CH_2{=}C(CH_3){-}CH(CH_3){-}N{<}{CH_3 \atop CH_3}$$

2

$$CH_2{=}CH{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}N{<}{CH_3 \atop CH_3}$$

3

$$CH_3{-}CH{=}C(CH_3){-}CH_2{-}N{<}{CH_3 \atop CH_3}$$

von denen nur die beiden ersteren des weiteren Abbaues zu Isopren fähig sind. Von vornherein durfte man erwarten, daß gerade für die Base 3 die Entstehungsbedingungen hier besonders günstige seien, in Wirklichkeit entsteht aber nur eine einzige einheitliche Base, der, weil sie bei weiterem Abbau glatt in Isopren übergeht, nur eine der beiden Konstitutionsformeln 1 oder 2, vermutlich 1 zukommt. Auch dieser Reaktionsverlauf, der ebenfalls für die Spaltung des α-Methyltrimethylenimins zutrifft, ließ sich in keiner Weise voraussehen.

Von den Trimethyleniminbasen ist bis jetzt nur das Trimethylenimin $CH_2{<}{CH_2 \atop CH_2}{>}NH$ selbst bekannt. Gabriel (Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 21, 2676; 23, 2727) erhielt dasselbe aus dem γ-Brompropylamin, $Br{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_2$ durch intramolekulare Alkylierung. In ähnlicher Weise lassen sich α-Methyltrimethylenimin

$$X{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}NH_2$$

resp. α-β-Dimethyl-γ-halogenpropylamin,

$$X{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}CH(CH_3){-}NH_2$$

darstellen. Letztere Basen werden auf verschiedene Weise erhalten, z. B. aus Ketobutanol, $CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CH_2OH$ und Methylketobutanol, $CH_3{-}CO{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}OH$ (D. R. P. Nr. 222551 und 223207), indem man deren Oxime

(kristallisierende Verbindung vom Siedepunkt 125—130° bzw. 144°, 20 mm) zu den Oxybasen

$$CH_3-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2(OH) \quad \text{und} \quad CH_3-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2(OH)$$

(dickes, wasserlösliches Öl; Siedepunkt 82—85°; 19 mm)

(dickes, wasserlösliches Öl; Siedepunkt 96°; 18,5 mm)

reduziert und diese mit Halogenwasserstoffsäuren erhitzt. Durch intramolekulare Alkylierung erhält man dann aus den Halogenbasen das α-Methyltrimethylenimin

$$CH_2\langle{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}} \atop CH_2}\rangle NH$$

und α-β-Dimethyltrimethylenimin

$$CH_3-CH\langle{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}} \atop CH_2}\rangle NH$$

als leicht bewegliche, stechend ammoniakalisch riechende, wasserlösliche, an der Luft rauchende Öle, die in verdünnter schwefelsaurer Lösung Permanganat nicht entfärben, und von denen das erstere unter Atmosphärendruck bei 75°, das letztere bei 88° siedet.

Das bei der erschöpfenden Methylierung des α-β-Dimethyltrimethylenimins nach bekannter Methode mittels Jodmethyl und methylalkoholischem Kali entstehende quaternäre Ammoniumjodid ist nicht einheitlich. Es besteht zum weitaus größten Teil (etwa 90 %) aus einem in kaltem Alkohol schwer löslichen Ammoniumjodid und einem darin leicht löslichen (etwa 10 %). Ersteres, das aus heißem Alkohol in kleinen glänzenden Prismen kristallisiert, die bei 191° unter Zersetzung schmelzen, besteht aus α-β-Dimethyltrimethylendimethylammoniumjodid

$$CH_3-CH\langle{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}} \atop CH_2}\rangle N{\leqslant}{CH_3 \atop {CH_3 \atop J}};$$

letzteres, das bei 138—140° unzersetzt schmelzende Blättchen kristallisiert, erwies sich als identisch mit dem Ammoniumjodid des weiter unten beschriebenen α-β-Dimethyallyldimethylamins, dem ersten Abbauprodukt des α-β-Dimethyltrimethylenimins nach dem A. W. Hofmannschen Verfahren. Die Trimethyleniminbase erleidet also schon beim Methylieren unter den oben bezeichneten Versuchsbedingungen partielle Aufspaltung, was beim Methylieren 5- und 6-gliedriger Basen (Pyrrolidin und Piperidinbasen) noch niemals beobachtet worden ist. Destilliert man das wie vorstehend beschrieben erhältliche Gemenge der beiden Ammoniumjodide direkt mit Natronhydrat, so bildet sich ein Öl, das zu etwa $^9/_{10}$ aus α-β-Dimethylallyldimethylamin, zu etwa $^1/_{10}$ aus Isopren und Trimethylamin besteht. Durch Behandeln desselben mit Säuren läßt sich das Isopren leicht daraus isolieren.

Das dem α-β-Dimethyltrimethylendimethylammoniumjodid entsprechende Ammoniumchlorid, durch Umsetzen des Ammoniumjodids in wässriger Lösung mit Chlorsilber oder durch Einwirkung von Chlormethyl und Alkali auf die Trimethyleniminbase erhältlich, bildet eine farblose, zerfließliche Kristallmasse. Die quaternären Ammoniumhalogenide des α-β-Dimethyltrimethylenimins lassen sich direkt auch durch Erhitzen der halogenisierten Basen

$$CH_3-\underset{X}{\underset{|}{CH}}-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-N\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$$

erhalten. Letztere gewinnt man leicht aus der in einer früheren Anmeldung F. 29572, Kl. 12o beschriebenen Oxybase

$$CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-N\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$$

durch Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäuren. So entsteht z. B. 2-Methyl-3-brombutyldimethylamin

$$CH_3-\underset{Br}{\underset{|}{CH}}-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-N(CH_3)_2$$

sehr leicht, wenn man die Lösung jener Oxybase (2-Methyl-3-oxybutyldimethylamin) in etwa 3 Teilen Wasser unter Eis-

kühlung mit Bromwasserstoffgas sättigt und alsdann 24 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abrauchen der überschüssigen Bromwasserstoffsäure im Wasserbad bleibt das bromwasserstoffsaure Salz als bräunliche, halb kristallinische Masse zurück. Beim Erhitzen desselben mit überschüssiger Sodalösung im Wasserdampfstrom spaltet sich die gebromte Base zum Teil in Bromwasserstoff und die ungesättigte Base

$$CH_2{=}CH{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}N(CH_3)_2,$$

identisch mit Eulers sogenanntem Dimethylpyrrolidin (Journ. f. prakt. Chemie [2] 57, 151), zum Teil isomerisiert sie sich zu α-Dimethyltrimethylendimethylammoniumbromid

$$CH_3{-}CH\left\langle\begin{matrix}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}\\ CH_2\end{matrix}\right\rangle N\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \leftarrow CH_3\\ \diagdown Br\end{matrix}$$

Ersteres destilliert mit den Wasserdämpfen über, letzteres bleibt im Kolben gelöst zurück. Versetzt man die alkalische Lösung mit Jodkalium und übersättigt mit konzentrierter Natronlauge, so fällt das entsprechende Ammoniumjodid als dickes, schnell kristallinisch erstarrendes Öl aus. Man saugt es auf Glaswolle ab, wäscht mit konzentrierter Natronlauge und kristallisiert es nach dem Trocknen aus heißem Alkohol um. So dargestellt bildet es kleine, in kaltem Alkohol schwer lösliche Prismen, die bei 191° unter Zersetzung schmelzen und völlig identisch sind mit dem durch direkte Methylierung des α-β-Dimethyltrimethylenimins gewonnenen Ammoniumjodids (siehe oben).

Beispiele: 1. Abbau des α-β-Dimethyltrimethylenimins zu Isopren: erste Abbauphase. α-β-Dimethyltrimethylendimethylammoniumjodid (Schmelzpunkt 191°) setzt sich in wässriger Lösung, mit der berechneten Menge frisch dargestellten Silberoxyds behandelt, schnell zu dem entsprechenden Ammoniumhydroxyd und Jodsilber um. Die von letzterem abfiltrierte Lösung wird der Destillation unterworfen, wobei

bereits von Anbeginn derselben Zerfall des Ammoniumhydroxyds in Wasser und α-β-Dimethylallyldimethylamin

$$CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{C}{-}\underset{\displaystyle CH_3}{CH}{-}N{<}^{CH_3}_{CH_3}$$

stattfindet, das mit den Wasserdämpfen als leichtes, in Wasser schwer lösliches Öl übergeht. Das Destillat wird zweckmäßig mit Salzsäure oder besser Weinsäure neutralisiert, stark konzentriert, die Base daraus durch Ätzkali in Freiheit gesetzt, über Ätzkali getrocknet und durch Destillation gereinigt.

Einfacher und schneller läßt die Base sich aus dem α-β-Dimethyltrimethylendimethylammoniumjodid, -chlorid, oder -bromid durch Erhitzen mit überschüssigem gepulverten Ätzkali im Ölbad, mit oder ohne Zusatz von etwas Wasser oder Alkohol, gewinnen.

α-β-Dimethylallyldimethylamin ist ein dünnes, farbloses, piperidinartig riechendes Öl, das unter Atmosphärendruck bei 105—106° siedet und in verdünnter schwefelsaurer Lösung Permanganat entfärbt. Mit Jodmethyl verbindet sich die Base unter starker Wärmeentwicklung zu α-β-Dimethylallyltrimethylammoniumjodid, das in kaltem und warmem Alkohol leicht löslich ist und daraus in Blättchen vom Schmelzpunkt 138—140° (ohne Zersetzung) kristallisiert.

Zweite Abbauphase: In gleicher Weise, wie vorstehend beschrieben, wird das erhaltene α-β-Dimethylallyldimethylammoniumjodid (Schmelzpunkt 138—140°) in das Ammoniumhydroxyd übergeführt und dieses durch Erhitzen seiner wässrigen Lösung gespalten, oder aber das Ammoniumhalogenid wird direkt mit gepulvertem Ätzalkali, Kalk oder Barythydrat, zweckmäßig unter Zugabe von etwas Alkohol oder Wasser, erhitzt. Die Spaltung in Trimethylamin, Wasser und Isopren erfolgt ungewöhnlich leicht und quantitativ. Das Isopren wird in einer mit Eis gekühlten Vorlage aufgefangen, vom Trimethylamin durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure befreit, über Chlorkalzium getrocknet und durch Destillation über metallischem Natrium gereinigt. Es siedet konstant bei 34—35°.

2. Abbau des α-Methyltrimethylenimins (Siedepunkt 75°) zu Erythren. Die Umwandlung der Base in das Ammonium-

jodid resp. -chlorid erfolgt genau so, wie im Beispiel 1 für die entsprechenden Verbindungen des α-β-Dimethyltrimethylenimins beschrieben. Auch bei der Spaltung des Ammoniumhydroxyds wird genau so, wie im Beispiel 1 angedeutet, verfahren. Das dabei entstehende α-Methylallyldimethylamin

$$CH_2=CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-N\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$$

ist ein farbloses, leicht bewegliches, koniinartig riechendes Öl vom Siedepunkt 90—93°, das sich mit Chlormethyl zu α-Methylallyltrimethylammoniumchlorid

$$CH_2=CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-N\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\\ CH_3\\ Cl\end{matrix}$$

einer farblosen, hygroskopischen Kristallmasse verbindet und beim Erhitzen mit überschüssigem, zerriebenen Ätzkali, Baryt oder Kalk leicht und glatt in Erythren, Wasser und Trimethylamin zerfällt. Ersteres wird in einer durch Kältemischung gekühlten Vorlage verdichtet und in bekannter Weise isoliert.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Isopren und Erythren, darin bestehend, daß man die durch erschöpfende Alkylierung aus α-β-Dimethyltrimethylenimin und α-Methyltrimethylenimin oder auf anderen Wegen erhältlichen quaternären Ammoniumhalogenide, bzw. Ammoniumhydroxyde nach dem Abbauverfahren von A. W. Hofmann in α-β-Dimethylallyldimethylamin und α-Methylallyldimethylamin überführt und diese abermals derselben Abbaumethode unterwirft, oder aber, indem man beide Abbauphasen in einer Operation vereinigt.

Verfahren zur Darstellung von Erythren und seinen Homologen. (Von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Elberfeld. Deutsches Patent Nr. 241895, Kl. 12o, Gr. 19, vom 12. März 1910.) Es wurde gefunden, daß man Doppelolefine, wie Erythren und seine Homologen in sehr einfacher Weise dadurch erhalten kann, daß man Zyklohexanol und seine Homologen für sich oder unter Zusatz von die Zersetzung befördernden Mitteln erhitzt. Beim Zyklohexanol erfolgt dieser Prozeß nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{c} CH-OH \\ CH_2 \quad CH_2 \\ | \qquad | \\ CH_2 \quad CH_2 \\ CH_2 \end{array} = H_2O + \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array} + \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{array}$$

Durch dieses Verfahren ist es möglich, in äußerst einfacher Weise zu den wertvollen Doppelolefinen zu gelangen.

Im Zentralbl. 1906, 2, 87 ist die Einwirkung von Tonerde auf verschiedene ringförmige Kohlenwasserstoffe beschrieben. Bei etwa 350° findet dabei eine Dehydrogenisation statt. So erhält man aus Menthol Menthen, aus Borneol Bornylen und aus Hexahydrophenol Tetrahydrobenzol. Zum Unterschied hiervon werden nach dem Verfahren der vorliegenden Anmeldung Zyklohexanol oder seine Homologen auf höhere Temperatur (etwa 500—600°) erhitzt, wobei man die Reaktion unter anderem auch bei Gegenwart von Tonerde ausführen kann. Hierbei verläuft die Reaktion in ganz anderem Sinne als nach dem erwähnten Verfahren. Es tritt keine Wasserabspaltung unter Erhaltung des Ringes ein, sondern der Ring wird aufgespalten, wobei das Molekül in mehrere Teile zerfällt. Diese Aufspaltung des Ringes ist überraschend, da man bei den angewandten Bedingungen eine völlige Zerstörung des Moleküls erwarten mußte.

Beispiele: 1. 1000 Teile Zyklohexanol werden in ein auf etwa 600° erhitztes Eisenrohr eingetropft. Die Zersetzung erfolgt momentan unter lebhafter Gasentwicklung. In der gekühlten Vorlage sammeln sich Wasser, Zyklohexen und Zyklohexanon, sowie wenig unverändertes Zyklohexanol. Die

Gase werden entweder durch Brom fixiert oder direkt kondensiert. Sie enthalten Erythren in guter Ausbeute.

2. Man vergast 500 Teile o-Methylzyklohexanol in einem auf 500—600° erhitzten mit Eisenspänen gefüllten Porzellanrohre. Die Gasentwicklung ist nur gering, dagegen sind in der gekühlten Vorlage leicht siedende Kohlenwasserstoffe enthalten, aus denen sich durch einfache Destillation reichliche Mengen von Isopren isolieren lassen.

3. Ersetzt man im Beispiel 1 das Zyklohexanol durch Methyl-(1)-zyklohexanol (vgl. Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 34, 2880, 1901) der Formel:

$$\begin{array}{ccc} & C\begin{smallmatrix} / OH \\ \backslash CH_3 \end{smallmatrix} & \\ / & & \backslash \\ CH_2 & & CH_2 \\ | & & | \\ CH_2 & & CH_2 \\ \backslash & & / \\ & CH_2 & \end{array}$$

und verfährt sonst analog, nur daß man das Rohr mit gewaschener Tonerde füllt, so erhält man Isopren in guter Ausbeute.

Das Verfahren liefert analoge Ergebnisse bei Anwendung anderer als der in den Beispielen genannten Zyklohexanolderivate.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Erythren und seinen Homologen, darin bestehend, daß man Zyklohexanol oder seine Homologen bei Gegenwart oder Abwesenheit von die Zersetzung befördernden Mitteln durch Erhitzen auf Temperaturen über 500° zersetzt.

Verfahren zur Darstellung von Butadien und seinen Homologen. (Von Dr. Geza Austerweil, Neuilly b. Paris. Deutsches Patent Nr. 245180, Kl. 12o, vom 2. August 1910.) Das vorliegende Verfahren betrifft die Darstellung von für die Herstellung von kautschukähnlichen Produkten wichtigen

Butadienderivaten durch Kondensation von Vinyl-Halogeniden miteinander oder mit substituierten Vinyl-Halogeniden mit Hilfe von Magnesiummetall. Man kann bekanntlich diese Reaktion auch ausführen, wenn man z. B. ein Vinyl-Halogenid mit Natriummetall erhitzt. Die Reaktion erfolgt aber hierbei nur träge und unvollkommen, da ein zu starkes Erhitzen der Produkte infolge der großen Flüchtigkeit des Kohlenwasserstoffes schwierig ist. Man konnte auch eine Kondensation mit Aluminiumchlorid zwischen einem Vinyl-Halogenid und einem Vinyl-Kohlenwasserstoff bewerkstelligen, wobei die Reaktion bei Verwendung eines künstlichen Druckes günstiger verläuft (vgl. K. Elbs, Die synthetischen Darstellungsmethoden der Kohlenstoffverbindungen II [1891], S. 63, Zeilen 4 und 5 von unten). Diese Verfahren geben also keine genügend günstigen Resultate.

Weit bessere Resultate erhält man bei der Verwendung von Magnesium als Kondensationsmittel, indem in ätherischer Lösung oder in benzol-ätherischer Lösung gearbeitet wird. Hierbei erfolgte die Reaktion bei niedriger Temperatur und regelmäßiger. Geht man von einem Vinyl-Halogenid aus und kondensierte dieses mittels Magnesium mit alkylsubstituierten Vinyl-Halogeniden, so verläuft die Reaktion derart, daß neben der Hauptreaktion, d. h. der Bildung eines alkylsubstituierten Butadiens fast nur solche Nebenreaktionen verlaufen, welche ebenfalls Butadiene oder deren Homologe ergeben, so daß das Endprodukt der Reaktion zwar aus verschiedenen Butadienderivaten besteht, die aber ebenfalls zu kautschukartigen Produkten, welche mit salpetriger Säure das Harriessche oder Alexandersche Nitrositderivat geben, weiter polymerisiert werden können.

Der Reaktionsvorgang soll durch folgende Gleichung erläutert werden:

$$CH_2:CR^1R + CH_2:CR^1R + Mg = MgR_2 + CH_2 = \underset{\displaystyle R^1}{\underset{|}{C}} - \underset{\displaystyle R^1}{\underset{|}{C}} = CH_2,$$

worin R ein Halogenatom, R_1 ein Alkyl (gegebenenfalls Aryl) oder Wasserstoff darstellen kann.

Die so erhaltenen Butadienderivate können nach bekannter Art z. B. mit einer Säure im Autoklaven (Bouchardat-

Tilden) oder durch den Einfluß des Sonnenlichts, oder sogar durch Stehenlassen, oder durch Einwirkung ultravioletter Strahlen usw. in die in Benzol unlösliches Nitrosit ergebenden Kautschukderivate umgewandelt werden.

Beispiel: 107 g Vinylbromid werden langsam zu 24 g Mg, das sich in 400 ccm wasserfreiem Äther befindet, zutropfen gelassen. Nach erfolgter Bildung des Magnesiumalkylhalogenides wird langsam 75 g β-Chlorpropylen zutropfen gelassen. Nachdem die stürmische Reaktion vorüber ist, wird noch einige Zeit erwärmt, dann das Ganze auf ein Gemisch von Eis und verdünnter Essigsäure geschüttet und aus dem Reaktionsprodukt das Isopren herausfraktioniert.

S. P. 35. Statt Äther kann man, wegen der Gleichheit der beiden Siedepunkte, auch wasserfreies Benzol als Lösungsmittel nehmen, jedoch ist die Anwesenheit einer gewissen Menge Äther stets notwendig.

Das Produkt besteht hauptsächlich aus Isopren, d. h. Monomethyl-Butadien; es enthält aber auch in geringer Menge einfaches Butadien, das eventuell als Gas entweicht und durch einen Eiskühler aufgefangen werden kann, sowie Dimethylbutadien.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Butadien und seinen Homologen, dadurch gekennzeichnet, daß halogensubstituierte Vinylkohlenwasserstoffe für sich oder in Mischung mit einem anderen halogenierten Vinylkohlenwasserstoff der Einwirkung von Magnesium unterworfen werden.

Verfahren zur Darstellung von Erythren und Isopren. (Von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., in Elberfeld. Deutsche Patentanmeldung F. 31723, Kl. 12o, vom 1. Februar 1911.) Es wurde gefunden, daß die quaternären Ammoniumhalogenide der nach dem Verfahren der Anmeldung F. 29572, Kl. 12o, erhältlichen Oxybasen

$$CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-NH_2 \qquad CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_2-NH_2$$

beim Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäuren durch Austausch des Hydroxyls gegen Halogen in halogenisierte Ammoniumhalogenide übergehen. Letztere liefern beim Erhitzen mit Ätzalkalien, Baryt- oder Kalkhydrat direkt Erythren bzw. Isopren z. B.

$$CH_3-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{N}}{\begin{smallmatrix}\diagup CH_3\\ \leftarrow CH_3\\ \diagdown CH_3\end{smallmatrix}} + 2KOH$$

$$CH_2=CH-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2 + N(CH_3)_3 + KCl + KBr + 2H_2O$$

Dieser Reaktionsverlauf ist insofern überraschend, als die Abspaltung von Halogenwasserstoff (im Beispiel Bromwasserstoff) nicht, wie man hätte erwarten sollen, nach dem tertiär gebundenen Wasserstoffatom, sondern ausschließlich nach der endständigen Methylgruppe hin erfolgt, ein Vorgang, der wohl ohne Beispiel dastehen dürfte und sich infolgedessen in keiner Weise voraussehen ließ. Daß die Neigung des Halogens, mit einem Wasserstoffatom der endständigen Methylgruppe auszutreten, hier auffallenderweise eine sehr große ist, folgt auch daraus, daß z. B. auch aus den halogenierten Basen von der Formel:

$$CH_3-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-N{\begin{smallmatrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{smallmatrix}}$$

(vgl. Anmeldung F. 31662, Kl. 12o)

beim Kochen mit Alkalilauge oder mit Sodalösung neben α-β-Dimethyltrimethylendimethylammoniumhalogenid ausschließlich die ungesättigte Base

$$CH_2=CH-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_2-N{\begin{smallmatrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{smallmatrix}}$$

(in Wasser schwer lösliches, piperidinartig riechendes Öl vom Siedepunkt 113°) entsteht, die nebenbei bemerkt, identisch ist mit Eulers sogenanntem „β-Methyldimethylpyrrolidin" (Journal für prakt. Chemie [2], 57, 151).

Beispiele: 1. Darstellung von Isopren aus dem quaternären Ammoniumchlorid

$$CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH(CH_3)-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{N}}{\scriptstyle\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \leftarrow CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix}}$$

Die Lösung von 1 Teil des durch direkte Vereinigung der Oxybase

$$CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH(CH_3)-CH_2-N{<}{\scriptstyle\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}}$$

mit Chlormethyl oder durch Umsetzung ihres Ammoniumjodids (Schmelzpunkt 145—146°) mit Chlorsilber erhältlichen Ammoniumchlorids, einer farblosen, zerfließlichen Kristallmasse, in etwa 5 Teilen Wasser wird mit Bromwasserstoffgas oder Chlorwasserstoffgas unter Kühlen mit Eis gesättigt und etwa 24 Stunden lang im geschlossenen Gefäß im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abdunsten der klaren Lösung im Wasserbad oder nach Entfernung von Wasser und überschüssigem Halogenwasserstoff auf andere geeignete Weise bleibt das Brom- bzw. Chlorammoniumchlorid

$$CH_3-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}-CH(CH_3)-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{N}}{\scriptstyle\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \leftarrow CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix}} \qquad (X = Cl \text{ oder } Br)$$

als dicker bräunlicher Sirup zurück, der mit der etwa dreifachen Menge gepulverten Ätzkalis oder -natrons, oder auch mit Kalk- oder Barythydrat, mit oder ohne Zusatz von etwas Wasser oder Alkohol der Destillation unterworfen wird. Schon bei gelindem Erhitzen destilliert Isopren lebhaft über, es wird in einer mit Eis gekühlten Vorlage aufgefangen, von Trimethylamin durch Waschen mit verdünnter Schwefelsäure befreit, getrocknet und destilliert. Es siedet vollkommen konstant bei 34°. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

2. Darstellung von Isopren aus dem quaternären Ammoniumbromid.

$$CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH(CH_3)-CH_2-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{N}}\!\!\begin{array}{l}\diagup CH_3\\ \!-CH_3\\ \diagdown CH_3\end{array}$$

(eine farblose zerfl. Kristallmasse)

Die Umwandlung dieses Oxyammoniumbromids in das Bromammoniumbromid oder Chlorammoniumbromid

$$CH_3-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}-CH(CH_3)-CH_2-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{N}}\!\!\begin{array}{l}\diagup CH_3\\ \!-CH_3\\ \diagdown CH_3\end{array} \qquad (X = Br \text{ oder } Cl)$$

und deren Spaltung durch Alkali usw. erfolgt genau in der gleichen Weise, wie im Beispiel 1 für das Oxyammoniumchlorid angegeben. Auch hier sind die Ausbeuten an Isopren so gut wie quantitativ.

3. Darstellung von Erythren aus dem quaternären Ammoniumchlorid

$$CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{N}}\!\!\begin{array}{l}\diagup CH_3\\ \!-CH_3\\ \diagdown CH_3\end{array}$$

Die Überführung des Oxyammoniumchlorids in das entsprechende Chlor- oder Bromammoniumchlorid und die Verarbeitung des letzteren auf Erythren erfolgt genau so, wie im Beispiel 1 für die homologen Verbindungen angegeben.

Das Erythren wird in einer durch Kältemischung gekühlten Vorlage verdichtet und in bekannter Weise gereinigt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Erythren und Isopren, darin bestehend, daß man die Halogenammoniumhalogenide von der Formel

$$CH_3-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{N}}\!\!\begin{array}{l}\diagup CH_3\\ \!-CH_3\\ \diagdown CH_3\end{array}$$

und

$$\begin{array}{c} \qquad\quad CH_3 \qquad\qquad\qquad\qquad CH_3 \\ CH_3-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}-\overset{|}{CH}-CH_2-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{N}}\begin{matrix} \diagup \\ \leftarrow \\ \diagdown \end{matrix}\begin{matrix} \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \end{array}$$

(X = Halogen)

der Destillation mit Alkalien oder Erdalkalien unterwirft.

Verfahren zur Darstellung von Erythren und Isopren. (Von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld Deutsche Patentanmeldung F. 31722, Kl. 12, Gr. 1 vom 1. Februar 1911.) Es wurde gefunden, daß die quaternären Ammoniumhalogenide der in der Anmeldung F. 31662, Kl. 12o beschriebenen Oxybasen

$$CH_3-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2OH \quad \text{und} \quad CH_3-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_2OH$$

beim Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäuren durch Austausch des Hydroxyls gegen Halogen in halogenisierte Ammoniumhalogenide übergehen. Letztere liefern beim Erhitzen mit Ätzalkalien, Baryt- oder Kalkhydrat direkt Erythren, resp. Isopren, z. B.

$$CH_3-\underset{Cl-N(CH_3)_3}{\underset{|}{CH}}——\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_2Cl + 2KOH =$$

$$CH_2=CH-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}} = CH_2 + N(CH_3)_3 + 2KCl + 2H_2O$$

Beispiele: 1. Darstellung von Isopren aus dem quaternären Ammoniumchlorid:

$$CH_3-\underset{\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{N(CH_3)_3}}}{\underset{|}{CH}}——CH(CH_3)-CH_2OH$$

Ein Teil des nach bekannten Methoden leicht erhältlichen Ammoniumchlorids, das eine farblose, zerfließliche Kristallmasse bildet, wird in etwa 5 Teilen Wasser gelöst, die Lösung unter Kühlen mit Eis mit Bromwasserstoffgas gesättigt und darauf 24 Stunden im geschlossenen Gefäß im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abdunsten der Lösung im Wasserbade oder nach Entfernung des Wassers und des überschüssigen Bromwasserstoffes auf andere geeignete Weise bleibt das Bromammoniumchlorid

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad CH_3 \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH_3-CH-\!\!-\!\!-CH-CH_2Br \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; N\!\!\begin{array}{l} /CH_3 \\ -CH_3 \\ \backslash CH_3 \end{array} \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; Cl \end{array}$$

als zäher, bräunlicher Sirup zurück, der mit der etwa dreifachen Menge gepulvertem Ätzkalis oder -natrons, oder auch mit Kalk- oder Barythydrat, mit oder ohne Zusatz von etwas Wasser oder Alkohol der Destillation unterworfen wird. Schon bei gelindem Erhitzen destilliert das Isopren lebhaft über. Es wird in einer geeigneten, mit Eis gekühlten Vorlage aufgefangen, vom Trimethylamin durch Waschen mit verdünnter Schwefelsäure befreit, getrocknet und destilliert. Es siedet ohne Vor- und Nachlauf konstant bei 34 bis 35°. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Zu dem gleichen Resultat gelangt man, indem man die wäßrige Lösung von 1 Teil des obigen Oxyammoniumchlorids in 5—6 Teilen Wasser bei 0° mit Chlorwasserstoffgas sättigt, die Lösung 24—48 Stunden auf 120—130° erhitzt, nach dem Erkalten von etwas dunkler harziger Substanz abfiltriert und das Filtrat im Wasserbad verdunstet. Das als zäher brauner Sirup zurückbleibende Chlorammoniumchlorid

$$\begin{array}{l} CH_3-CH-CH(CH_3)-CH_2\cdot Cl \\ \qquad\;\; | \\ \qquad\;\; N\!\!\begin{array}{l} /CH_3 \\ -CH_3 \\ \backslash CH_3 \end{array} \\ \qquad\;\; | \\ \qquad\;\; Cl \end{array}$$

zerfällt beim Erhitzen mit konzentrierter Alkalilauge oder gepulvertem Ätzalkali, oder mit Kalk oder Barythydrat in Chlorwasserstoff, Trimethylamin und Isopren, welch letzteres so, wie oben angegeben, isoliert und gereinigt wird.

2. Darstellung von Isopren aus dem quaternären Ammoniumbromid

$$\begin{array}{l} CH_3-CH-CH(CH_3)-CH_2OH \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; N\!\begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \leftarrow CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{array} \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; Br \end{array}$$

Die Umwandlung dieses nach bekannten Methoden leicht erhältlichen Oxyammoniumbromids, einer farblosen, zerfließlichen Kristallmasse, in das Bromammoniumbromid und Chlorammoniumbromid

$$\begin{array}{l} CH_3-CH-CH(CH_3)-CH_2\cdot X \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; N\!\begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \leftarrow CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{array} \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; Br \end{array} \qquad (X = Br \text{ oder } Cl)$$

und dessen Spaltung erfolgt genau in der gleichen Weise, wie im Beispiel 1 für das Oxyammoniumchlorid angegeben. Auch hier ist die Ausbeute an Isopren fast quantitativ.

3. Darstellung von Erythren aus dem quaternären Ammoniumchlorid

$$\begin{array}{l} CH_3-CH-CH_2-CH_2OH \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; N\!\begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \leftarrow CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{array} \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; Cl \end{array}$$

Die Überführung des Chlorammoniumchlorids in das entsprechende Bromammoniumchlorid oder Oxyammoniumchlorid und die Verarbeitung der letzteren auf Erythren erfolgt genau so, wie im Beispiel 1 für die homologen Verbindungen beschrieben.

Das Erythren wird in einer durch Kältemischung gekühlten Vorlage verdichtet und in bekannter Weise gereinigt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Erythren und Isopren, darin bestehend, daß man die Halogenammoniumhalogenide von der Formel:

$$\begin{array}{ccc} CH_3-\underset{\underset{X}{|}}{\overset{}{\underset{|}{CH}}}\!\!\!-\!\!-CH_2-CH_2X & \text{und} & CH_3-\underset{|}{CH}-\!\!-\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_2X \end{array}$$

$$N\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases} \qquad N\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}$$

(X = Halogen)

der Destillation mit Alkalien oder Erdalkalien unterwirft.

Verfahren zur Darstellung von Butadien und seinen Homologen. (Von der Chemischen Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering.) Deutsche Patentanmeldung C. 19598, Kl. 12o, Gr. 1. Läßt man halogenwasserstoffabspaltende Mittel, namentlich Basen bei Abwesenheit von Alkohol, auf Dihalogenverbindungen des Butans einwirken, welche die beiden Halogenatome in der Stellung 2,3 enthalten, so entsteht das technisch wichtige 1,3-Butadien. Homologe dieses Butadiens, worunter Substanzen vom Typus

$$\begin{array}{c} -C- \\ \| \\ C- \\ | \\ C- \\ \| \\ -C- \end{array}$$

verstanden werden, bei denen die freien Valenzen teils mit Wasserstoff, teils mit Alkylresten abgesättigt sind, entstehen in analoger Weise, wenn man von den entsprechenden Homologen des 2,3-Dihalogenbutans ausgeht.

Die Einwirkung von alkoholischem Kali auf 2-Methyl-2,4-dibrombutan ist bekannt. Es ließ sich aber nicht voraussehen, daß bei Anwendung der 2,3-Dihalogenverbindungen die Reaktion analog verlaufen würde. Die Behandlung der

fettorganischen Halogenverbindungen mit alkoholischem Kali führt nämlich außer zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen sehr oft zu Alkyläthern gesättigter oder ungesättigter Alkohole, indem das Halogenatom gegen OC_2H_5 ausgetauscht wird: Eine derartige Verbindung tritt nach W. Ipatiew (Journal für praktische Chemie 55, 11) auch bei dem 2-Methyl-2,4-dibrombutan und zwar in beträchtlicher Menge auf.

Bei der bekannten Behandlung von 2,3-Dibrom-2-methylbutan mit alkoholischem Kali wird zunächst 3-Brom-2-methylbutan (2) gebildet, das bei weiterem Erhitzen in 2-Methylbutadien (2,3) $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!\!>C:C:CH_2$ und in 3-Methyl-3-butenoläthyläther (4) übergeht.

Die Bildung eines Äthers wird dagegen bei der Ausführung des vorliegenden Verfahrens nicht beobachtet.

Beispiele: 1. 2,16 Gewichtsteile, 2,3-Dibrombutan werden mit 2 Gewichtsteilen Pyridin am Rückflußkühler erwärmt. Es scheidet sich bromwasserstoffsaures Pyridin ab und 1,3-Butadien entweicht als Gas, das durch starke Abkühlung kondensiert wird. Die Ausbeute beträgt etwa 60—70 $^0/_0$ der Theorie.

2. 14,1 kg 2-Methyl-2,3-dichlorbutan werden mit 30 kg Anilin vorsichtig erhitzt. Unter Ausscheidung von Anilinchlorhydrat entwickelt sich ein Gas, das durch einen vorgelegten, mit Eis beschickten Kühler kondensiert wird und das Isopren darstellt. Siedepunkt 33—34°. Die Ausbeute beträgt bis zu 50 $^0/_0$ der Theorie.

An Stelle der vorgenannten Basen können auch andere halogenwasserstoffabspaltende Mittel in Abwesenheit von Alkohol benutzt werden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Butadien und seinen Homologen, dadurch gekennzeichnet, daß man auf 2,3-Dihalogenbutane oder deren Homologe halogenwasserstoffabspaltende Mittel bei Abwesenheit von Alkohol einwirken läßt.

Verfahren zur Darstellung von 2,3-Dimethylbutadien-(1,3). (Von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Deutsches Patent Nr. 235311, Kl. 12o, Gr. 191, vom 12. Februar 1910.) Es ist bekannt, daß unter dem Einfluß kochender verdünnter Schwefelsäure aus Pinakon 2,3-Dimethylbutadien-(1,3) (Diisopropenyl) entsteht (Ann. chem. 26, 485 [1892], Journ. f. prakt. Chemie 62, 170 [1900]); doch ist die Ausbeute hierbei nur sehr gering.

Es hat sich nun gezeigt, daß sich das Pinakon und ebenso auch das Pinakolin in ausgezeichneter Weise in 2,3-Dimethylbutadien-(1,3) überführen lassen, wenn man dieselben mit solchen wasserabspaltenden katalytischen Substanzen erhitzt, die kein oder nur wenig hydratisch gebundenes Wasser enthalten.

Beispiel: Pinakon oder Pinakolin werden über auf etwa 400° erhitzte Tonerdstückchen destilliert. In der Vorlage scheidet sich neben dem abgespaltenen Wasser ein niedrig siedendes Produkt ab, welches bei der fraktionierten Destillation über 70% d. Th. an 2,3-Dimethylbutadien-(1,3) vom Siedepunkt 69° liefert.

Analog verfährt man bei Verwendung anderer katalytischer Substanzen der erwähnten Art.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von 2,3-Dimethylbutadien-(1,3), darin bestehend, daß man Pinakon oder Pinakolin mit solchen wasserabspaltenden katalytischen Substanzen erhitzt, die kein oder nur wenig hydratisch gebundenes Wasser enthalten.

Verfahren zur Darstellung des 2,3-Dimethylbutadien (1,3). (Von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Elberfeld. Deutsche Patentanmeldung F. 29350, Kl. 12o, Gr. 1, vom 17. Februar 1910.) Das Patent 235311 schützt unter anderem ein Verfahren zur Darstellung von 2,3-Dimethylbutadien (1,3) (β-γ-Dimethylerythren), welches darin besteht, daß man Pinakon mit solchen wasserabspaltenden katalytischen Substanzen

erhitzt, die kein oder nur wenig hydratisch gebundenes Wasser enthalten.

Es wurde nun gefunden, daß, wenn man die in diesem Patent speziell genannten Mittel durch die sauren Salze der Schwefelsäure ersetzt, die Bildung des β-γ-Dimethylerythrens sich bei wesentlich niedrigerer Temperatur vollzieht. Bereits wenn man das Gemisch dieser Substanzen bei ca. 140° destilliert, entsteht in sehr guter Ausbeute das β-γ-Dimethylerythren. Hierbei geht die Wasserabspaltung der Hauptsache nach in dem gewünschten Sinne vor sich, das heißt, aus einem Molekül Pinakon werden zwei Moleküle Wasser abgespalten, gemäß folgender Gleichung:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-C-OH \\ | \\ CH_3-C-OH \\ | \\ CH_3 \end{array} = 2H_2O + \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH_3-C \\ | \\ CH_3-C \\ \| \\ CH_2 \end{array}$$

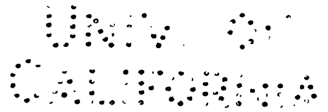
Neben unverändertem Pinakon, welches in Form des Hydrates übergeht, und geringen Mengen Pinakolin erhält man über 70% β-γ-Dymethylerythren.

Es ist zwar bereits bekannt, daß durch Destillation von Carbinolen mit Kaliumbisulfat Olefine entstehen, jedoch ist diese Reaktion durchaus keine allgemeine und bisher noch nicht auf Glykole angewandt worden. In zahlreichen Fällen, wo die Wasserabspaltung aus den Karbinolen mit anderen Mitteln glatt verläuft, versagt das Kaliumbisulfat völlig. Um so überraschender war es, daß bei Verwendung des Pinakons der Prozeß so glatt verläuft, während doch gerade in diesem Falle bisher fast ausschließlich Pinakolin erhalten wurde.

Beispiele: 1. 500 Teile Pinakon der Formel

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-C-OH \\ | \\ CH_3-C-OH \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

werden mit 750 Teilen Kaliumbisulfat (Kaliumpyrosulfat) innig gemischt. Die Mischung wird darauf in einem geeigneten



Destillationsgefäß auf 140—150° erwärmt, dabei destillieren das Dimethylerythren und Wasser neben Pinakonhydrat und geringen Mengen von Pinakolin über. In der Vorlage bilden sich zwei Schichten. Man hebt die oberste Schicht vom Wasser ab, trocknet sie über Chlorkalzium und rektifiziert sie. Zur völligen Reinigung wird der Kohlenwasserstoff eventuell noch über metallischem Natrium destilliert. Er siedet konstant bei 68—69°.

2. 500 Teile Pinakon werden mit 50 Teilen o-Toluidinbisulfat im Destillierkessel auf 130—140° erhitzt. Die homogene Flüssigkeit gerät in ruhiges Sieden und es destilliert Wasser, etwas unverändertes Pinakon, etwas Pinakolin und das β-γ-Dimethylbutadien über. Man hebt vom Wasser ab und reinigt den Kohlenstoff durch fraktionierte Destillation. Man erhält so reines β-γ-Dimethylbutadien vom Siedepunkt 69°.

Der Prozeß gelingt auch bei Anwendung von anderen sauren Salzen der Schwefelsäure.

Patentanspruch: Ausführungsform des durch Patent 235311 geschützten Verfahrens zur Darstellung von 2,3-Dimethylbutadien (1,3), darin bestehend, daß man zur Überführung von Pinakon in das Dimethylbutadien ein saures Salz der Schwefelsäure als wasserabspaltende Substanz verwendet.

Verfahren zur Darstellung einer dem Kautschuk nahestehenden Substanz. (Von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. Deutsches Patent 235423, Kl. 39b, Gr. 1, vom 30. September 1909.) Es wurde die technisch sehr wichtige Beobachtung gemacht, daß man zu einer dem Kautschuk nahestehenden Substanz gelangt, wenn man Erythren (Divinyl) mit oder ohne Zusatz von die Polymerisation befördernden Mitteln erwärmt, wobei die Temperatur innerhalb weiter Grenzen schwanken kann.

Beispiele: 1. Das Erythren wird in Benzol gelöst und die so erhaltene Lösung im Autoklaven 10 Stunden auf 150° erhitzt. Durch Durchleiten von Wasserdampf wird darauf

das Benzol sowie etwa entstehende Nebenprodukte abgetrieben. Es hinterbleibt eine elastische, dem natürlichen Kautschuk sehr ähnliche Substanz.

2. Das Erythren wird durch Abkühlen, z. B. mit Hilfe von Ätherkohlensäure verdichtet. Die so erhaltene farblose Flüssigkeit wird dann im Autoklaven vier Tage lang auf 90—100° erhitzt. Das nicht polymerisierte Erythren wird abdestilliert und der Rückstand sodann im Vakuum auf dem Wasserbade (zuletzt auf dem siedenden Wasserbade) noch einige Zeit erwärmt. Es destilliert eine der Terpenreihe angehörende Flüssigkeit über, während eine elastische, dem Kautschuk sehr ähnliche Masse hinterbleibt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer dem Kautschuk nahestehenden Substanz, darin bestehend, daß man Erythren mit oder ohne Zusatz von die Polymerisation befördernden Mitteln erwärmt.

Verfahren zur Darstellung dem Kautschuk nahestehender Substanzen. (Von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. Deutsches Patent 235686, Kl. 39b, Gr. 1, vom 28. Dezember 1909.) In dem französischen Patent 418544 wird ein Verfahren zur Darstellung einer elastischen, dem natürlichen Kautschuk sehr nahestehenden Substanz beschrieben, das darin besteht, daß man Erythren (Divinyl) mit oder ohne Zusatz von Verdünnungsmitteln oder katalytisch wirkenden Substanzen erwärmt.

Im weiteren Verfolg dieses technisch wertvollen Verfahrens wurde die interessante Beobachtung gemacht, daß man ganz ähnliche Produkte erhält, wenn man statt Erythren Homologe des Erythrens (mit Ausnahme des Isoprens und β-γ-Dimethylerythrens) verwendet, und daß ganz generell Verbindungen vom Typus:

$$\begin{array}{l} >C \\ \quad \| \\ -C \\ \quad | \\ -C \\ \quad \| \\ >C \end{array}$$

bei denen die freien Valenzen teils mit Wasserstoff, teils mit Alkylresten abgesättigt sind, durch Erwärmen mit oder ohne Zusatz von die Polymerisation befördernden oder als Verdünnungsmittel dienenden Substanzen in kautschukähnliche Körper übergeführt werden, die als Analoge und Homologe des Kautschuks aufzufassen sind.

Beispiele: 1. 1000 Teile α-Methylbutadien der Formel:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ H \end{array}\!\!>C = CH - CH = CH_2$$

werden im Autoklaven 24 Stunden lang auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten des Apparats wird unverändertes α-Methylbutadien abdestilliert und der Rückstand so lange mit Wasserdampf behandelt, als noch Terpenkohlenwasserstoff übergeht. Zurück bleibt eine weiße, elastische Substanz, ein Isomeres des natürlichen Kautschuks.

2. 500 Teile α-Methylbutadien werden 8 Tage lang auf 90—100° erhitzt. Es wird dann aufgearbeitet, wie im Beispiel 1 beschrieben ist.

3. 200 Teile α-α-Dimethylbutadien der Formel:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>C = CH - CH = CH_2$$

werden im Autoklaven während 12 Stunden auf 200° erhitzt. Dann wird Wasserdampf, zuletzt im Vakuum, so lange durchgeleitet, bis alle Nebenprodukte entfernt sind. Auch hier resultiert eine kautschukähnliche Masse.

4. Man verfährt wie im Beispiel 1, fügt jedoch zur Beförderung der Polymerisation 5 Teile Ameisensäure hinzu und erhält gleichfalls eine elastische Masse.

5. Ersetzt man im Beispiel 1 das Methylbutadien durch 500 Teile eines Erythrenderivates der Formel:

$$\begin{array}{c} CH \\ CH_2 \diagdown \quad \diagup C{-}C{=}CH_2 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CH_3 \\ CH_2 \diagup \quad \diagdown \\ CH_3 \end{array}$$

und arbeitet sonst in analoger Weise auf, so gelangt man ebenfalls zu einer plastischen Masse von kautschukähnlichen Eigenschaften.

6. Man erwärmt 100 Teile α-Methylbutadien in einer Druckflasche längere Zeit, z. B. drei Monate im Brutschrank auf etwa 35°, dann destilliert man bei gewöhnlichem Druck unveränderten Kohlenwasserstoff und im Vakuum den gebildeten Terpenkohlenwasserstoff ab. Der Rückstand wird in heißem Benzol gelöst. Aus dieser Benzollösung fällt Alkohol die gleiche kautschukähnliche Substanz wie in Beispiel 1.

An Stelle der in den Beispielen genannten Erythrenderivate können andere, z. B. Tetramethylerythren der Formel

$$\begin{array}{l} {CH_3 \atop CH_3} > C \\ \qquad\quad \| \\ \qquad\quad CH \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH \\ \qquad\quad \| \\ {CH_3 \atop CH_3} > C \end{array}$$

verwendet werden. Desgleichen können andere, die Polymerisation befördernde Mittel, wie z. B. Kreosot usw., Verwendung finden. Auch kann die Temperatur in den weitesten Grenzen schwanken.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung dem Kautschuk nahestehender Substanzen, darin bestehend, daß man Substanzen vom Typus:

$$\begin{array}{l} > C \\ \quad \| \\ -C \\ \quad | \\ -C \\ \quad \| \\ > C \end{array}$$

bei denen die freien Valenzen teils mit Wasserstoff, teils mit Alkylresten abgesättigt sind (mit Ausnahme des Erythrens, Isoprens und des β-γ-Dimethylbutadiens), mit oder ohne Zusatz von Verdünnungsmitteln oder katalytisch wirkenden Substanzen erwärmt.

Verfahren zur Darstellung von Kautschuk, seinen Homologen und Analogen. (Von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. D. R. P. 31437, Kl. 39b, vom 12. Dezember 1910.) Es wurde die überraschende Beobachtung gemacht, daß die Metalle der Alkali-, und Erdalkalireihe bzw. deren Mischungen, Legierungen oder Amalgame imstande sind, bereits bei gewöhnlicher Temperatur Butadien, seine Homologen und Analogen, ohne nennenswerte Nebenprodukte, zu Kautschuksubstanzen von besonders wertvollen Eigenschaften zu polymerisieren.

Beispiele. 1. In 100 Teile durch starkes Abkühlen verdichtetes Butadien werden 0,5 Teile Natriumdraht eingepreßt. Das Reaktionsgefäß wird sorgfältig verschlossen und darauf einen Tag sich selbst überlassen. Man öffnet nach Ablauf dieser Zeit das Gefäß, zerstört das Natrium, welches von Butadienkautschuk dicht umgeben ist, durch Alkohol oder Wasser und walzt den resultierenden Butadienkautschuk in der bekannten Weise zum Fell aus.

2. Ersetzt man in Beispiel 1 den Natriumdraht durch 10 Teile 10prozentiges Natriumamalgam und läßt mehrere Tage stehen, so resultiert gleichfalls Butadienkautschuk.

3. 100 Teile Isopren werden mit 3 Teilen Natriumband versetzt; das Reaktionsgefäß wird geschlossen und einige Tage stehen gelassen. Um das Natriumband hat sich alsdann eine dicke Schicht von Kautschuk abgeschieden, der nach Entfernung des Natriums in bekannter Weise verarbeitet werden kann.

4. Ersetzt man in Beispiel 3 das Isopren durch 100 Teile β-γ-Dimethylerythren und das Natrium durch 1 Teil Kalzium, so resultiert bei analoger Behandlungsweise der bekannte

Methylkautschuk. An Stelle der im Beispiel genannten Erythrene lassen sich auch andere Erythrenderivate wie z. B. α-Methyl-, α-α-Dimethyl-, β-γ-Dimethyl-, α-Phenyl-, γ-Methyl-, β-Isobutyl-, β-Normalpropyl-, β-Phenylbutadien usw. verwenden, desgleichen lassen sich an Stelle der in dem Beispiel genannten Mittel andere Alkali- oder Erdalkalimetalle, z. B. Kalzium oder Gemische, wie Kalziumnatrium oder andere Amalgame wie z. B. Ammoniumamalgam verwenden.

Durch Anwendung von Wärme wird der Verlauf der Polymerisation natürlich noch weiter beschleunigt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Kautschuk, seinen Homologen und Analogen, darin bestehend, daß man Butadien, seine Homologen und Analogen der Einwirkung der Metalle der Alkali- oder Erdalkalireihe, ihrer Mischungen, Legierungen oder Amalgame aussetzt.

Verfahren zur Darstellung von künstlichem Kautschuk. (Von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.) Deutsche Patentanmeldung F. 28390, Kl. 39b, Gr. 1 vom 11. September 1909. Es wurde die technisch äußerst wertvolle Beobachtung gemacht, daß man durch Erhitzen von synthetischem Isopren in recht guter Ausbeute ein Produkt erhält, das nach seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften von natürlichem Kautschuk nicht zu unterscheiden ist. Diese Beobachtung ist überraschend, da Wallach (Annalen 227, 295) durch Erhitzen eines aus natürlichem Kautschuk hergestellten Isoprens nur zu Dipenten gelangt ist, und auch Bouchardat [Bulletin de la soc. Chim. (2) 24, 112] durch Erhitzen eines solchen Isoprens nur ein in der Hauptsache aus Dipenten und einem kolophoniumartigen Harz bestehendes Gemisch erhielt. Erklären lassen sich diese abweichenden Resultate dadurch, daß das bisher zu Polymerisationsversuchen verwandte angebliche Isopren ein untrennbares Gemisch gewesen ist [vgl. Mokiewsky, Zentralblatt 1899 I, 589 und W. Ipatieff und Wittorf, Journal für prakt. Chemie (2) 55, 1 1897].

In der englischen Patentschrift 21772/07 ist zwar schon die Verwendung eines synthetischen Isoprens, welches man nach einem dort beschriebenen Verfahren angeblich erhält, für die Gewinnung von künstlichem Kautschuk vorgeschlagen worden, doch ist zu bemerken, daß es nicht gelingt, unter den dort angegebenen Bedingungen überhaupt Isopren herzustellen, und daß auch selbst bei Anwendung reinsten synthetischen Isoprens die dort in Vorschlag gebrachte Methode von Tilden, den Kohlenwasserstoff mit Hilfe von Salzsäure zu polymerisieren, nicht zu Kautschuk führt. Bei der großen Neigung des Kautschuks, Salzsäure zu binden, könnte im günstigen Falle nur ein stark chlorhaltiges Produkt entstehen. Übrigens hat Tilden in der Gummizeitung 1908/09, 151 selbst auf die ungünstigen Ergebnisse seiner Versuche aufmerksam gemacht und eine technische Verwertung des Verfahrens für ausgeschlossen erklärt.

Auch die von Wallach (Annalen 238, 88) veröffentlichte Notiz, nach der Isopren (aus Kautschuk), in zugeschmolzenen Röhren längere Zeit dem Lichte ausgesetzt, in eine zähe kautschukartige Masse übergehen soll, kann nicht als die Veröffentlichung eines technischen Verfahrens zur Umwandlung von Isopren in Kautschuk angesehen werden. Abgesehen davon, daß ein derartig langwieriges, auf der Lichtwirkung beruhendes Verfahren nicht zu einem technischen Verfahren auszuarbeiten ist, muß auch darauf hingewiesen werden, daß Wallach weder behauptet noch viel weniger nachgewiesen hat, daß er wirklich Kautschuk unter Händen gehabt hat. Mit dem Ausdruck „zähe kautschukartige Masse" kann man alles mögliche bezeichnen, was mit Kautschuk nicht das geringste zu tun hat. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß, wenn das Licht die gewünschte Umwandlung wirklich hervorriefe, immerhin noch nicht vorauszusehen war, daß sich das Licht durch Wärme ersetzen lassen würde. In vielen Fällen hat sich bei chemischen Reaktionen das Licht als wirksam erwiesen, wo die Zuführung von Wärme keinen Erfolg zeigte.

Diesen Veröffentlichungen gegenüber beschreibt die vorliegende Anmeldung ein Verfahren, das zum ersten Male einwandfrei zu künstlichem Kautschuk führt, und das bei seiner

leichten Ausführbarkeit und der vorzüglichen Ausbeute eine ungewöhnliche technische Bedeutung besitzt.

Die Temperatur bei unseren Verfahren kann innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwanken, doch entstehen, wenn man weit über 200° hinausgeht, leicht größere Mengen von Terpenen. Bei Ausführung der Reaktion können dem Isopren auch indifferente Verdünnungs- oder Lösungsmittel oder katalytisch wirkende Agentien neutraler, alkalischer oder saurer Natur zugesetzt werden.

Beispiele: 1. 200 Teile Isopren werden im Autoklaven 10—12 Stunden auf 200° erhitzt. Es hat sich dann eine sehr zähe und elastische, noch klebrige Masse gebildet. Durch Durchleiten von Wasserdampf verliert die Masse ihre Klebrigkeit und geht in eine von natürlichem Kautschuk nicht zu unterscheidende Substanz über.

2. 500 Teile Isopren werden im Druckkessel 6 Tage lang auf 90—100° erwärmt. Durch die entstehende viskose Masse wird Wasserdampf zunächst bei gewöhnlichem Druck solange geleitet, bis alles unveränderte Isopren abgetrieben ist. Dann wird die Wasserdampfdestillation unter vermindertem Druck fortgesetzt, bis das Kondensat keine Öltropfen mehr abscheidet. Beim Abkühlen hinterbleibt im Destillationsapparat ein rein weißer Kautschuk von vorzüglicher Beschaffenheit.

3. 100 Teile Isopren werden in 200 Teilen Benzol gelöst. Die Lösung wird 2 Tage lang unter Druck auf 120° erhitzt, dann der Destillation unterworfen, zuletzt im Vakuum. Es gehen unverändertes Isopren, Benzol und Terpen über und eine zähe, durchsichtige Masse bleibt zurück, die durch Waschen mit Alkohol die Durchsichtigkeit verliert und das Äußere des Kautschuks annimmt.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von künstlichem Kautschuk, darin bestehend, daß man synthetisches Isopren mit oder ohne Zusatz von die Polymerisation befördernden Mitteln auf Temperaturen unter 250° erwärmt.

Verfahren zur Darstellung einer dem Kautschuk nahestehenden Substanz. (Von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. Deutsche Patentanmeldung F. 29010, Kl. 39b, Gr. 1, vom 27. Dezember 1909). Es wurde die interessante Beobachtung gemacht, daß man eine elastische dem natürlichen Kautschuk nahestehende Substanz dadurch erhalten kann, daß man β-γ-Dimethylbutadien der Formel:

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH_3-C \\ | \\ CH_3-C \\ \| \\ CH_2 \end{array}$$

mit oder ohne Zusatz von die Polymerisation befördernden oder als Verdünnungsmittel wirkenden Mitteln erwärmt. Man gewinnt auf diese Weise eine Substanz, die in ihrem Verhalten ganz dem natürlichen Kautschuk entspricht und als sein höheres Homologes aufzufassen ist. Polymerisationsprodukte des β-γ-Dimethylbutadiens sind von Kondakow bereits früher beschrieben worden. Im Journal für praktische Chemie (62, 175/176) erwähnt der Autor, daß er durch Erhitzen des Diisopropenyls mit alkoholischer Kalilauge (1 Teil KOH : 3 Teilen C_2H_5OH) bis auf 150° einen Teil des Kohlenwasserstoffes zu einer lederartigen, elastischen Masse zu polymerisieren vermochte, die an Kautschuk oder die Polymeren des Styrols erinnere. Die weiteren Angaben Kondakows über die Eigenschaften dieses Polymerisationsproduktes zeigen aber, daß es sich hierbei nicht um ein Analoges des Kautschuks handelte. Während sich der natürliche Kautschuk durch vollständige Unlöslichkeit in Alkohol auszeichnet, ist das Produkt von Kondakow, wie er auf Seite 176 ausdrücklich angibt, in Alkohol löslich. Der Autor hatte offenbar ein niederes Polymerisationsprodukt des Dimethylbutadiens unter Händen. Später hat Kondakow (Journal für praktische Chemie 64, 109/110) ein weiteres Polymerisationsprodukt des Dimethylbutadiens beschrieben, das er dadurch erhalten hatte, daß er das Dimethylbutadien in zugeschmolzenen Glasflaschen ein Jahr lang der Einwirkung des zerstreuten Tageslichtes aussetzte. Dieses Produkt war ebenfalls elastisch, wie Kaut-

schuk, war aber von dem früher beschriebenen Polymerisationsprodukte vollständig verschieden. Es erwies sich als unlöslich in allen Lösungsmitteln und kann deshalb ebenfalls nicht als ein Analogon des Kautschuks bezeichnet werden. Das Produkt der Lichtwirkung stellt offenbar ein weit höheres Polymerisationsprodukt dar, als der natürliche Kautschuk.

Zu erwähnen ist noch, daß auch Couturier und zwar, was hier ausdrücklich bemerkt werden soll, schon 8 Jahre früher (Annales de Chimie 26, 6 Serie, 489), auf die Polymerisierbarkeit des β-γ-Dimethylbutadiens hingewiesen und veröffentlicht hatte, daß der Kohlenwasserstoff schon durch Wärme allein in eine viskose Masse übergehe. Unter welchen Bedingungen er erhitzt hat, und welche Eigenschaften das Polymerisationsprodukt aufweist, hat Couturier nicht angegeben. Er erwähnt nur, daß die als Reaktionsprodukt erhaltene viskose Masse nicht mehr destillierte. Daraus ist zu schließen, daß es sich ähnlich wie beim Kondakowschen Einwirkungsprodukt des Lichtes, um ein weit polymerisiertes, dem Kautschuk nicht mehr nahestehendes Produkt handelte, denn nach dem Verfahren der vorliegenden Anmeldung erhält man stets ein Reaktionsprodukt, das noch zu erheblichem Teile, infolge des Gehaltes an unverändertem Ausgangsmaterial oder dimolekularem Terpen, destillierbar ist. Für die hohe Polymerisationsstufe des Produktes von Couturier spricht auch der Umstand, daß der Autor sein Polymerisationsprodukt auch bei langem Stehen des Kohlenwasserstoffes mit Chlorkalzium in der Kälte erhielt. Nach unseren Versuchen ist Chlorkalzium in der Kälte ohne Einwirkung. Es kann sich also bei der vermeintlichen Chlorkalziumwirkung nur um die später von Kondakow beobachtete Lichtwirkung, die zu hoch polymerisierten Produkten führt, gehandelt haben. Diesen Vorveröffentlichungen gegenüber war es nicht vorauszusehen, daß sich das Dimethylbutadien auch in ein Polymerisationsprodukt überführen lassen würde, das in seinen Eigenschaften dem natürlichen Kautschuk genau entsprechen und dasselbe charakteristische und technisch wichtige Verhalten gegen Lösungsmittel aufweisen würde, wie letzterer. Nachdem diese Tatsache einmal erkannt ist, macht es keine Schwierigkeiten mehr, diese bestimmte Polymerisationsstufe

festzuhalten. Man überzeugt sich bei Ausführung des Verfahrens durch Probenahme davon, daß die Alkoholunlöslichkeit des Polymerisationsproduktes erreicht und die Benzollöslichkeit noch vorhanden ist. Zweckmäßig entfernt man aus der Probe vor der Prüfung etwa unveränderten und dimolekularen Kohlenwasserstoff.

An bestimmte Temperaturen ist das vorliegende Verfahren ebensowenig gebunden, wie das der Hauptanmeldung. Erhitzt man auf niedrige Temperatur, so ist die Reaktionsdauer zweckmäßig zu verlängern, beim Erhitzen auf höhere Temperatur zweckmäßig abzukürzen. Auch Zusatz von Verdünnungsmitteln ist dem Verlauf der Polymerisation nicht hinderlich; ebenso kann man der Reaktionsmasse auch katalytisch wirkende Substanzen zufügen. Bei Kontrolle des Reaktionsverlaufes durch Probenahme kann man stets ein dem Kautschuk sehr nahestehendes, durch seine Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen und seine Unlöslichkeit in Alkohol charakterisiertes Produkt erhalten.

Beispiele: 1. 500 Teile β-γ-Dimethylbutadien werden mit 500 Teilen Benzol gemischt; die Mischung wird 10 Stunden lang im Druckgefäß auf 200° erhitzt. Durch Destillation mit Wasserdampf im Vakuum werden die Nebenprodukte abgetrieben; dabei hinterbleibt eine zähe, elastische Masse von kautschukähnlichen Eigenschaften.

2. Im Autoklaven erhitzt man 1000 Teile β-γ-Dimethylbutadien 4 Tage lang auf 100—110°. Der Druck hält sich zwischen 3 und 4 Atmosphären. Das Reaktionsprodukt wird dann durch Destillation bei gewöhnlichem Druck aus dem siedenden Wasserbade von der Hauptmenge des unveränderten Ausgangskohlenstoffes befreit. Die fester haftenden Reste des letzteren, sowie ein Terpenkohlenwasserstoff werden durch Destillation unter stark vermindertem Druck abgetrieben. Als Destillationsrückstand hinterbleibt die im Beispiel 1 beschriebene elastische Masse.

3. 5000 Teile β-γ-Dimethylbutadien werden am Rückflußkühler 10 Tage lang zum Sieden erhitzt. Das anfangs leicht bewegliche Liquidum wird allmählich viskoser, bleibt jedoch völlig farblos. Mittels einer Streudüse wird die Reaktionsmasse in feinster Zerteilung in einen Vakuumkessel gestäubt

und so von unverändertem monomolekularen Dimethylbutadien und dem bei dem Prozeß gebildeten dimolekularen Kohlenwasserstoff befreit.

4. 1 Teil Kreosot und 1000 Teile β-γ-Dimethylbutadien werden 5 Tage lang in einem Druckgefäß auf 90° erhitzt. Aufgearbeitet wird durch Wasserdampfdestillation, wie im Beispiel 1 beschrieben ist. Die so gewonnene elastische Masse hat den für manche Kautschuksorten charakteristischen Rauchgeruch.

5. Man erwärmt 100 Teile β-γ-Dimethylbutadien in einem Druckgefäß oder am Rückflußkühler längere Zeit, z. B. 3 Monate auf 35—40°, und arbeitet auf, wie im Beispiel 3 beschrieben ist. Bei dieser Behandlungsweise entsteht besonders wenig von dem terpenähnlichen dimolekularen Kohlenwasserstoff.

An Stelle der in den Beispielen beschriebenen Aufarbeitungsweisen kann auch die bekannte Alkoholfällungsmethode Verwendung finden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer dem Kautschuk nahestehenden Substanz, darin bestehend, daß man β-γ-Dimethylbutadien mit oder ohne Zusatz von die Polymerisation befördernden oder als Verdünnungsmittel wirkenden Substanzen erwärmt, bis das erhaltene Polymerisationsprodukt nach Entfernung etwa noch unveränderten Ausgangsmaterials oder dimolekularen Produktes in Alkohol unlöslich, in Benzol aber noch löslich ist.

Verfahren zur Darstellung von dem vulkanisierten Kautschuk nahestehenden Produkten. (Von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Elberfeld. Deutsche Patentanmeldung F. 29664, Kl. 39b, vom 6. April 1910.) Durch Patent 235423, ferner durch die Anmeldungen F. 29010, Kl. 39b, F. 29898,

Kl. 39b und das franz. Patent 13931, Zus. zu 419316 sind Verfahren zur Herstellung kautschukartiger Massen geschützt, Verfahren, die darin bestehen, daß man gewisse ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie Erythren oder deren Homologe und Analoge oder Gemische derselben polymerisiert.

Es wurde nun gefunden, daß diese kautschukähnlichen Substanzen sich nach denselben Methoden vulkanisieren lassen, wie der natürliche Kautschuk, und dabei Massen liefern, die dem bekannten vulkanisierten Kautschuk gleichwertig, zum Teil sogar überlegen sind. Diese Tatsachen ließen sich in keiner Weise voraussehen, da über das Wesen der Vorgänge beim Vulkanisieren des Kautschuks noch vollkommene Unklarheit besteht. Man konnte daher nicht wissen, ob auch die Analogen des Kautschuks das gleiche Verhalten gegenüber vulkanisierenden Mitteln zeigen würden, wie der Kautschuk selbst. Noch weniger ließ sich voraussehen, ob die etwa erhältlichen Vulkanisierungsprodukte auch die technisch wertvollen Eigenschaften des vulkanisierten Kautschuks besitzen würden.

Beispiele: 1. 5 Teile des kautschukähnlichen Produktes, welches bei der Polymerisation des Erythrens erhalten wird, werden in 100 Teilen Benzol gelöst. Man fügt eine Lösung von 1 Teil Schwefelchlorür in 50 Teilen Schwefelkohlenstoff hinzu und läßt die Mischung $1^{1}/_{2}$—2 Minuten stehen. Hierauf gießt man sie in Alkohol. Es scheidet sich beim Umrühren eine Masse ab, welche sich von der ursprünglichen durch erhöhte Zähigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen die verschiedenen Agentien auszeichnet.

2. 50 Teile des aus einer Mischung von Erythren und Isopren erhaltenen Polymerisationsproduktes werden mit 15 Teilen gepulvertem Schwefel auf der Walze durcheinander gemengt. Der aus der so erhaltenen Platte geformte Gegenstand wird 5—6 Stunden im Hitzapparat einer Temperatur von 150—160° ausgesetzt.

3. 100 Teile des Polymerisationsprodukts aus β-γ-Dimethylerythren werden mit 10 Teilen Schwefelblüte im Mischwalzwerke sorgfältig durcheinander gearbeitet, bis die Masse völlig homogen ist. Das so gewonnene Produkt wird in die gewünschten Formen gebracht und alsdann in einem eisernen

Vulkanisierkessel unter einem Druck von 3—4 Atmosphären der Einwirkung von Wasserdampf ausgesetzt. Nach einer Einwirkungsdauer von 2—3 Stunden ist der Prozeß beendigt.

Statt der in diesen Beispielen benutzten Polymerisationsprodukte lassen sich mit gleichem Erfolge auch alle übrigen unter unsere obigen Anmeldungen fallenden kautschukähnlichen Produkte verwenden. Auch können alle anderen, für die Vulkanisierung des Kautschuks verwendbaren Methoden auch hier benutzt werden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von dem vulkanisierten Kautschuk nahestehenden Produkten, darin bestehend, daß man die kautschukähnlichen Massen, welche man nach den durch Patent 235423, den Anmeldungen F. 29010, Kl. 39b, F. 29898 und dem franz. Patent 13931, Zus. z. 419316 geschützten Verfahren erhält, den für die Vulkanisierung des Kautschuks verwendbaren Verfahren unterwirft.

Verfahren zur Herstellung von Kautschuk, seinen Analogen und Homologen. (Von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. zu Elberfeld. Deutsche Patentanmeldung F. 31438, Kl. 39b, Gr. 1, vom 12. Dezember 1910.) In den deutschen Patenten Nr. 235423 und 235686 und den französischen Patentschriften Nr. 419316 und 422955 wurde gezeigt, daß sich die Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe, wie Butadien, Isopren, β-γ-Dimethylbutadien u. ff. unter dem Einfluß der Wärme bei Gegenwart oder Abwesenheit von die Polymerisation befördernden Mitteln in Kautschuk bzw. seine Analogen und Homologen überführen lassen.

Es wurde jetzt die Beobachtung gemacht, daß es eine große Anzahl von organischen Substanzen gibt, die gegen alle Voraussicht imstande sind, die Polymerisation der Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe zu Kautschuksubstanzen derart anzuregen und zu beschleunigen, daß es sogar gelingt, diese

Umwandlung in der Kälte herbeizuführen. Zu diesen Substanzen gehören z. B. die Eiweißstoffe, Blutserum, Stärke, Harnstoff, Glyzerin und andere. Wenn man z. B. Isopren mit ca. 5% Harnstoff versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überläßt, so beobachtet man, daß nach einiger Zeit der Kohlenwasserstoff sich glatt in Kautschuk umgewandelt hat, während ein unter den gleichen Bedingungen, aber ohne Harnstoffzusatz, aufbewahrtes Isopren noch ganz unverändert geblieben ist. Worauf diese merkwürdige Erscheinung zurückzuführen ist, entzieht sich bis jetzt unserer Kenntnis. Von einer Kontaktwirkung des Harnstoffes im üblichen Sinne oder von einer chemischen Einwirkung des Harnstoffes auf den Kohlenwasserstoff kann wohl nicht die Rede sein. Ebenso auffällig ist die Tatsache, daß die verschiedenartigsten organischen Substanzen in ähnlicher Weise wirken. Irgend ein naher chemischer Zusammenhang zwischen Eiweiß, Stärke und Harnstoff z. B. ist nicht zu erkennen, und doch sind diese Substanzen für den in Rede stehenden Zweck als Äquivalente zu bezeichnen. Aus diesem Grunde ist es auch unmöglich, alle diejenigen Substanzen einzeln aufzuzählen, die hier ebenfalls als Äquivalent in Betracht kommen könnten, was auch für die Kennzeichnung der vorliegenden Erfindung ohne Belang sein würde. Das Wesen derselben besteht ja in der Nutzbarmachung der überraschenden Beobachtung, daß es zahlreiche, leicht zugängliche, auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe chemisch nicht einwirkende Substanzen gibt, welche auf diese Kohlenwasserstoffe energisch polymerisierend unter Bildung von Kautschuksubstanzen einzuwirken vermögen. Welche Substanzen außer den speziell erwähnten noch weiterhin als Äquivalent in Betracht kommen, ist Sache handwerksmäßigen Ausprobierens.

Beispiele. 1. 100 Teile durch starke Abkühlung kondensierten Butadiens werden mit 1 bis 2 Teilen Weizenstärke versetzt und im geschlossenen Apparat einige Monate sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit stellt sich der Inhalt des Reaktionsgefäßes als eine weiße, feste Masse dar. Der so gewonnene Butadienkautschuk läßt sich auf der Walze zu einem hervorragend schönen, weißen Fell verarbeiten.

2. 500 Teile Isopren werden mit 5—10 Teilen fein gepulvertem Harnstoff versetzt; nach mehrmonatlichem Stehen resultiert eine weiße elastische Substanz, die sich auf der Walze vorzüglich verarbeiten läßt und einen hochwertigen Kautschuk darstellt.

3. Ersetzt man das Isopren in Beispiel 2 durch 500 Teile α-Methylbutadien und den Harnstoff durch 5—10 Teile Thioharnstoff, so resultiert der entsprechende isomere Kautschuk.

4. 500 Teile einer Mischung aus gleichen Teilen β-γ-Dimethylbutadien und Isopren werden mit 5—10 Teilen sterilisierten Blutserums versetzt. Nach mehrmonatlichem Stehen des Gemisches im Dunkeln resultiert eine weiße Kautschuksubstanz mit vorzüglichen Eigenschaften.

5. Verwendet man an Stelle der in Beispiel 4 angegebenen Menge Isopren 500 Teile β-γ-Dimethylbutadien und fügt an Stelle des Serums 5—10 Teile Hühnereigelb oder Hühnereiweiß hinzu und läßt gleichfalls längere Zeit stehen, so findet auch hier die Polymerisation zu Methylkautschuk statt.

Anstelle der in den Beispielen genannten Butadiene können auch andere homologe oder analoge Butadiene, wie z. B. α-Phenyl-γ-methyl-, α-α-Dimethyl, β-Propyl-, β-Isobutylbutadien oder ein Butadienderivat von der Formel:

$$\begin{array}{cccc} & CH & & \\ CH_2 & C & — & C=CH_2 \\ | & | & & | \\ CH_2 & CH_2 & & CH_2 \\ & CH_2 & & \end{array}$$

oder andere Butadiene des genannten Typus Verwendung finden.

Erwärmt man die Reaktionsmassen, so wird der Prozeß der Polymerisation natürlich erheblich beschleunigt.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Kautschuk, seinen Analogen und Homologen, darin bestehend, daß man Butadien, seine Homologen und Analogen in der Kälte oder Wärme dem Einfluß gewöhnlich für in-

different geltender organischer Substanzen, wie z. B. Stärke, Eiweiß, Harnstoff oder Glyzerin aussetzt.

Verfahren zur Herstellung von Kautschuk aus Isopren. (Von Arthur Heinemann, London. Deutsche Patentanmeldung H. 54443, Kl. 39b, vom 6. Juni 1911.) Diese Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Kautschuk aus Isopren, in der Weise, daß dieses der Einwirkung von gewöhnlichem oder naszierendem Sauerstoff oder Ozon unterworfen wird.

Ein besonderes Merkmal dieser Erfindung besteht darin, daß das Isopren zunächst mit Sauerstoff oder Ozon behandelt und gegebenenfalls dann erhitzt wird. Das Isopren wird dabei zuerst dickflüssig und dann in eine Substanz umgewandelt, welche die Eigenschaften des natürlichen Kautschuks besitzt.

Unter Bezugnahme auf die Polymerisation des Isoprens mit Sauerstoff mag die Erfindung wie folgt ausgeführt werden. Durch das Isopren als solches oder in einer Lösung von z. B. Benzol wird Sauerstoff geschickt. Es ist empfehlenswert, das Isopren während dieser Operation gut zu kühlen. Für 1 l Isopren werden ungefähr 20 l Sauerstoff in einem Zeitraum von 6 Stunden gebraucht. Darauf wird das so behandelte Isopren in einem verschlossenen Gefäße bei einer Temperatur von ungefähr 40—105° eine Zeitlang, die sich von wenigen Stunden bis auf mehrere Tage erstrecken kann, erhitzt. Die Erhitzung des Gefäßes wird am besten so lange fortgesetzt, bis das Isopren dickflüssig geworden ist. Diese Masse wird dann von etwaiger nicht polymerisierter Flüssigkeit durch Verdampfung befreit, oder der Kautschuk wird entweder mit Alkohol oder Azeton niedergeschlagen oder in anderer Weise wie z. B. durch Dampfdestillation von den fremden Bestandteilen befreit.

Das getrocknete Produkt besitzt die Eigenschaften des natürlichen Kautschuks.

Die Menge an Kautschuk, welche durch diese Behandlung des Isoprens erhalten wird, hängt von der Länge und der

Höhe der Erhitzung ab. Bei einer Temperatur unter 100° wird eine verhältnismäßig geringe Menge, bei 100—105° und ein wenig darüber eine größere Menge in derselben Zeit erhalten. Als Mittel kann man für die Länge der Erhitzung ungefähr 3 Tage annehmen.

Eine Erhitzung ist jedoch nicht absolut notwendig, da das mit Sauerstoff behandelte Isopren schon in der Kälte Kautschuk bildet und sich allmählich vollkommen polymerisiert.

Die Polymerisation des Isoprens bei Anwendung von Ozon erfolgt in derselben Weise wie mit Sauerstoff, nur daß die Hälfte des Sauerstoffvolumens notwendig ist.

An Stelle des gewöhnlichen Sauerstoffes kann man auch naszierenden Sauerstoff anwenden, indem man z.B. dem Isopren Bariumsuperoxyd und einige Tropfen Schwefelsäure zusetzt, oder aber man setzt dem Isopren direkt Wasserstoffsuperoxyd zu.

Ein anderer Weg ist der, daß das Wasser, welches mit Isopren überschichtet ist, hydrolysiert wird, so daß der naszierende Sauerstoff durch das Isopren durchgehen muß.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Kautschuk aus Isopren, dadurch gekennzeichnet, daß das Isopren mit Sauerstoff oder Ozon behandelt wird.

Verfahren zur Darstellung einer dem Kautschuk ähnlichen Substanz. (Deutsche Patentanmeldung G. 35513, Kl. 39b, vom 20. November 1911 von der Gesellschaft für Teerverwertung m.b.H., Duisburg, Meiderich.) Die bisher bekannt gewordenen Verfahren zur Gewinnung von synthetischem Kautschuk oder kautschukähnlichen Substanzen bestehen sämtlich darin, daß 1,3-Butadien oder Isopren oder andere sich vom Butadien ableitende Kohlenwasserstoffe als solche in geeigneter Weise polymerisiert werden. Bisweilen ist wohl auch in der Ausführung dieser Verfahren eine Vermischung der Körper mit leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen, wie z. B. Benzol, vorgeschlagen worden, doch handelt es sich in diesen Fällen stets um chemisch indifferente, nicht polymerisierbare Verdünnungsmittel, ja aus den Angaben der neuesten Literatur

(Ann. d. Chem. 383 [1911], S. 164, 182, 207) ist ersichtlich, daß bei der Bereitung des künstlichen Kautschuks auf die Reinheit der Ausgangsmaterialien besonderer Wert gelegt werden muß. Demgegenüber wurde gefunden, daß es in überraschender Weise gelingt, ein Gemisch ungesättigter Kohlenwasserstoffe, wie es unter verschiedenen Bedingungen aus den Destillationsprodukten der Steinkohle gewonnen werden kann, unter der Einwirkung von Natrium zum größten Teil in eine kautschukähnliche Substanz überzuführen, wobei die übrigen Kohlenwasserstoffe entweder nicht verändert werden oder mit Natrium leicht abscheidbare Metallverbindungen bilden.

Derartige Gemische lassen sich ebensowohl aus dem bei der Destillation des Steinkohlenteers oder dem im Kokereibetrieb direkt gewonnenen Rohbenzol, und zwar dem sogenannten Benzolverlauf durch fraktionierte Destillation abscheiden, als auch andrerseits aus dem durch Kompression oder Absorption oder Abkühlung oder durch Vereinigung dieser Methoden in bekannter Weise gewonnenen Produkte auf dem gleichen Wege erhalten. In beiden Produkten dürfte nach den Angaben der Literatur (z. B. Meyer-Jakobsohn, Lehrb. d. organ. Chem. Bd. 1, 1907, Teil I, S. 884) 1,3-Butadien enthalten sein, welchem vermutlich die Kautschukbildung zuzuschreiben ist, daneben finden sich aber auch in diesem Produkt Kohlenwasserstoffe mit dreifacher Bindung, ferner das von G. Krämer und A. Spilker (Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 29, 552 [1896]) als zyklischer ungesättigter Kohlenwasserstoff erkannte Zyklopentadien und endlich Kohlenwasserstoffe mit ungesättigtem Charakter unbekannter Konstitution.

Von diesen das Butadien begleitenden Kohlenwasserstoffen war es bisher nicht bekannt, wie sie sich gegen Natrium unter den Bedingungen der vorliegenden Erfindung verhalten würden, insbesondere war auch nicht zu vermuten, daß in dem komplizierten Gemisch dieser ungesättigten Kohlenwasserstoffe, unter denen z. B. das Zyklopentadien sogar die für die Kautschukbildung erforderlichen konjugierten Doppelbindungen aufweist, lediglich das Butadien in eine kautschukähnliche Substanz übergehen würde, ohne daß die

Bildung der letzteren durch das Verhalten der Begleiter beeinträchtigt wurde.

Beispiel: Roh-Benzolvorlauf, welcher zuvor nach bekannten Methoden vom Schwefelkohlenstoff befreit worden ist, wird der fraktionierten Destillation unterworfen und diese unter Anwendung einer Kühlertemperatar von mindestens —10° C so lange fortgesetzt, bis die übergehenden Dämpfe eine Temperatur von 25° C aufweisen. Hierauf werden 100 Teile des Destillates mit 2 Teilen Natrium, welches zweckmäßig in Form von Draht oder Band anzuwenden ist, versetzt und bei Tagestemperatur sich selbst überlassen. Nach kurzer Zeit erfolgt die Abscheidung der Natriumverbindungen der Acetylenkohlenwasserstoffe in Form eines weißen bis gelben Pulvers, welches sich leicht zu Boden setzt, worauf die Polymerisation der übrigen Kohlenwasserstoffe beginnt und schließlich den Inhalt des Gefäßes in eine gallertartige Masse verwandelt. Sobald keine weitere Verdickung der letzteren mehr erfolgt, verdünnt man das Ganze mit Benzol, entfernt durch Dekantieren oder Filtrieren die Natriumverbindungen und fällt den Kautschuk mit Alkohol aus der Benzollösung. Die Gegenwart von geringen Mengen Ammoniak beschleunigt die Polymerisation.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer dem Kautschuk ähnlichen Substanz, darin bestehend, daß man eine bis 25° C abgenommene Fraktion des Benzolvorlaufs oder eines ähnlichen, nach bekannten Methoden aus den Kokereigasen erhaltenen Produktes nach Entfernung des Schwefelkohlenstoffes mit Natrium allein oder in Gegenwart von Ammoniak in einer solchen Menge behandelt, daß diese die zur Überführung der Acetylenkohlenwasserstoffe in ihre Natriumverbindungen erforderliche Menge Alkalimetall übersteigt.

Verfahren zur Beschleunigung und Vervollständigung der Polymerisation des in Kautschuk oder kautschukähnliche Substanzen überzuführenden Butadiens, seiner Homologen und Analogen. (Von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. Deutsche Patentanmeldung F 32056, Kl. 39b, Gr. 1, vom 23. März 1911.) Durch unsere Anmeldungen F. 28390, Kl. 39b, Gr. 1, F. 28488, Kl. 39b, Gr. 1, F. 29010, Kl. 39b, Gr. 1, F. 29521, Kl. 39b, Gr. 1, F. 29633, Kl. 39b, Gr. 1, F. 29898, Kl. 39b, Gr. 1, F. 31168, Kl. 39b, F. 31468, Kl. 39b, Gr. 1 und F. 31437, Kl. 39b, Gr. 1 sind Verfahren zur Herstellung von dem Kautschuk nahestehenden Substanzen geschützt, die darin bestehen, daß man Butadien, seine Homologen und Analogen mit oder ohne Zusatz von die Polymerisation befördernden Mitteln erhitzt oder der Einwirkung der Metalle der Alkali- oder Erdalkalireihe, ihrer Mischungen, Legierungen oder Amalgame aussetzt, oder aber in der Kälte oder Wärme dem Einfluß organischer Substanzen, wie Stärke, Eiweiß, Harnstoff, Glyzerin und ähnlich sich verhaltender Körper unterwirft.

Es wurde nun gefunden, daß die in den obigen Anmeldungen beschriebene Polymerisation der genannten Kohlenwasserstoffe sich dadurch beschleunigen läßt, daß man diese Reaktionen unter Zusatz von natürlichem Kautschuk oder den nach den obigen Anmeldungen erhältlichen kautschukartigen Substanzen ausführt.

Beispiele: 1. Man fügt zu 100 Teilen der kautschukartigen Masse, die mit Hilfe von Natrium aus Butadien erhalten worden ist, 100 Teile durch Abkühlung verflüssigtes Butadien, und überläßt die Masse sich selbst. Nach einiger Zeit ist quantitative Polymerisation erfolgt.

2. Zu 500 Teilen durch Blutserum bei der Temperatur des Brutschranks aus Isopren polymerisierten Kautschuks werden 250 Teile Isopren hinzugefügt. Im Brutschrank aufbewahrt, polymerisiert die Mischung nach einiger Zeit quantitativ zu kautschukartiger Masse.

3. Zu 1000 Teilen des durch Polymerisation von β-γ-Dimethylbutadien erhaltenen Produkts, gibt man 1000 Teile Dimethylbutadien. Der Kohlenwasserstoff wird völlig von dem Kautschuk aufgesaugt. Man erwärmt nun die Masse 4 Wochen

